ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 JUIN 1949.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES JACOB.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ÉLECTRONIQUE. — *Méthode d'analyse en télévision d'images colorées.* Note (*) de M. **René Barthélemy**.

Lorsqu'on cherche à éviter les procédés mécaniques de sélection des couleurs d'une image (filtres tournants ou oscillants), on se dirige, en général, vers les phénomènes électro-optiques. En particulier la rotation du plan de polarisation, sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique, a été souvent proposée. Les réalisations n'ont pas suivi, car on s'aperçoit, dès qu'on chiffre de tels projets, qu'on aboutit à des dimensions prohibitives.

Il ne semble pas que la formule de base de la photoélectricité (Planck-Einstein) qui relie directement la fréquence des vibrations lumineuses, c'est-à-dire la couleur, à une grandeur électrique, ait été l'objet d'application dans la télévision des images colorées.

Cette remarque me conduisit, il y a quelques années, alors que j'étudiais les analyseurs à électrons lents, à tenter l'utilisation des vitesses initiales des photoélectrons, qui sont du même ordre que celles des électrons des faisceaux d'isoscope.

Le but de la présente Note est d'exposer ce projet ainsi que les difficultés qui se sont révélées par la suite.

La séparation d'électrons de vitesses différentes peut s'effectuer par déviation dans un champ uniforme transversal ou par freinage dans un champ retardateur.

La première solution s'apparente, sous la forme électronique, aux dispositifs de dispersion optique déjà proposés qui consistent à étaler le spectre d'une partie (point ou ligne) ou de la totalité de l'image, en deux ou trois régions qu'on analyse successivement. On y retrouve l'emploi d'une grille obturatrice qui évite le chevauchement des couleurs.

(*) Séance du 30 mai 1949.

Comme j'avais en vue la production simultanée des trois modulations, correspondant aux trois composantes : bleue, verte et rouge, la deuxième méthode m'a paru offrir une solution plus directe. Elle consiste en partant d'une photocathode plane, à créer dans des plans parallèles des images électroniques, à électrons lents, chacune de ces images correspondant à la position moyenne des points d'inversion des vitesses d'une certaine partie du spectre initial d'émission.

La formation de ces images procède de la même technique que celle d'un faisceau d'analyse à électrons lents, c'est-à-dire : première accélération permettant l'utilisation totale de l'émission photoélectrique, parcours hélicoïdal des électrons dans un champ magnétique uniforme, focalisation après une première rotation, dont la fin s'opère dans un champ électrique retardateur. La valeur de ce champ détermine d'ailleurs les emplacements des différents plans de concentration, qui peuvent ainsi être choisis pour faciliter les réalisations mécaniques des collecteurs.

Une faible valeur de ce gradient de potentiel exagère l'aberration chromatique, qu'on cherche à éviter dans les images électroniques normales par une élévation de la tension totale. On ne peut aller trop loin dans cette voie, car on doit tenir compte de la définition qu'il faut conserver pour chacune des trois bandes spectrales. Les plans collecteurs étant concrétisés par des grilles fines dont les potentiels négatifs sont évidemment fixées par les vitesses initiales, il y a un compromis à trouver entre la distance des grilles permettant leur construction, et la qualité géométrique qu'on veut conserver pour l'ensemble du spectre. Le tracé de quelques trajectoires montre qu'il faut prévoir un champ magnétique plus élevé qu'avec l'isoscope. Le diamètre des taches de diffusion, pour des électrons différents de 0,5 V, par rapport à une vitesse moyenne, ne doit pas dans ces conditions dépasser le diamètre du point-image dans une analyse à 500 lignes. L'influence de la charge d'espace est peu importante avec les intensités normales.

Le problème de la collecte des électrons comporte la condition d'accumulation, pour conserver au tube d'analyse une sensibilité suffisante. Elle peut être résolue par le revêtement des fils minces, constituant les grilles, par une matière isolante de faible épaisseur. Le potentiel de la surface extérieure, en l'absence de tout impact, est celui de la grille; il ne s'abaisse que d'une faible quantité par l'arrivée des électrons, entre deux analyses, car la capacité est relativement élevée, l'épaisseur du diélectrique étant de l'ordre du μ.

Cet isolant dont la constante de temps est au moins de quelques centièmes de seconde n'est déposé que sur la face des grilles opposées à l'impact direct, afin de ne collecter que les électrons de retour compris entre deux limites de vitesses déterminées par les potentiels des deux plans consécutifs, les filets électroniques de diverses vitesses frappant directement la partie conductrice forment un écoulement continu qui n'intervient pas dans la modulation

cherchée. La charge prise en chaque *point* par la couche isolante, est donc formée par les électrons provenant d'un point-image de la photocathode, et correspondant à une plage déterminée du spectre optique, plage dont le milieu est l'une des trois couleurs fondamentales.

La collecte peut être augmentée par l'application d'impulsions positives très brèves sur les grilles, qui précipitent sur la couche accumulatrice les électrons de vitesses presque nulles qui se trouvent à proximité.

L'analyse simultanée des trois grilles par un seul faisceau explorateur n'est possible que si les diamètres des fils de grille sont petits par rapport au diamètre du *point image* et si la distance entre chaque grille est assez faible pour que la focalisation du faisceau d'analyse, très diaphragmé, et à électrons rapides, reste acceptable dans les trois plans, condition aisément réalisée.

Le choc de ce faisceau provoque l'émission secondaire classique de l'iconoscope qui égalise le potentiel à une légère valeur positive par rapport à l'anode accélératrice finale, et procure une impulsion fonction de la charge préalable de la particule frappée. On obtient ainsi une modulation dans chaque impédance de sortie connectée aux grilles, fonction de l'amplitude de la plage colorée correspondant à chaque collecteur.

Ce projet n'a pas atteint le stade expérimental pour deux motifs principaux : les difficultés technologiques (construction de grilles très fines et à demi recouvertes d'isolant) et l'objection de l'étalement des vitesses des photoélectrons. Une radiation incidente monochromatique libère bien des électrons dont la vitesse maxima est celle donnée par la relation d'Einstein, mais aussi, par suite de la forme de la fonction distribution des vitesses, des électrons plus lents, susceptibles d'être confondus avec ceux d'une autre radiation; il y a lieu de noter également, qu'en général, on utilise des couches photométriques complexes et non des métaux purs. Ces remarques formulées par M. Vassy, laissent prévoir un *flou* dû à la superposition des bandes, bien que la principale quantité d'électricité libérée soit rassemblée dans la partie du spectre voisine de la vitesse maxima. On pourrait diminuer cet étalement en interposant une sorte de filtre électronique constitué par une autre grille isolante placée à proximité immédiate de la photocathode. Les éléments isolés prennent des potentiels négatifs déterminés par les électrons de plus grande vitesse émis par les points proches de la cathode, le champ retardateur ainsi créé élimine une partie du flux électronique plus lent, qui ne traverse pas les mailles et retombe sur la cathode. Mais cet artifice ne résout encore qu'une partie du problème, car dans le cas de couleur composite, par exemple de la lumière blanche, on ne recevrait que la partie correspondant aux fréquences les plus élevées.

Il n'est donc pas certain que la méthode décrite puisse aboutir à des résultats pratiques; j'ai cru cependant utile de la signaler ainsi que quelques écueils.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau le tome 67, Deuxième série, des *Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France*.

M. **Gabriel Bertrand** s'exprime en ces termes au sujet de la publication d'un *Catalogue préliminaire de la Correspondance de Lavoisier* (¹) qu'il dépose sur le Bureau.

On connaît la belle publication en six volumes des *Œuvres* de Lavoisier due à la collaboration de J.-B. Dumas et d'Édouard Grimaux.

Il était désirable de compléter ces précieux documents par la publication aussi complète que possible de la correspondance de l'illustre chimiste.

Un vœu fut émis à ce sujet par les Membres du Vᵉ Congrès International de l'Histoire des Sciences, tenu à Lausanne, en octobre 1947. Ce vœu fut accueilli avec faveur par l'Unesco, qui inscrivit à son budget de 1949 une somme de 1000 dollars et décida de mettre cette somme à la disposition de l'Académie des Sciences afin de lui permettre d'aborder la réalisation désirée.

L'Académie accepta très volontiers cette mission et constitua le 5 juillet 1948 un Comité chargé de diriger la publication.

Ce Comité, comprenant : le Bureau de l'Académie, la Section de Chimie, Mᵐᵉ de Chazelles et M. de Chabrol, descendants de Lavoisier, MM. Douglas Mac Kie, Jean Pelseneer, Pierre Sergescu et René Fric, décida qu'un catalogue préliminaire serait d'abord établi pour permettre non seulement de se rendre compte de l'importance de la publication à entreprendre et, par suite, des frais à envisager, mais aussi pour faciliter la recherche et la mise à jour du grand nombre probable de lettres qui doit exister et se trouve actuellement dispersé entre des mains et des pays très divers.

Un premier appel a été fait à cette occasion et M. René Fric vient de faire paraître, à plusieurs centaines d'exemplaires, un catalogue préliminaire.

Ce catalogue comprend cinq parties : 1° les lettres de Lavoisier datées, de beaucoup les plus nombreuses; 2° les lettres de Lavoisier sans date, classées par ordre alphabétique de leurs destinataires; 3° les lettres datées adressées à Lavoisier, très nombreuses aussi; 4° les lettres sans date adressées à Lavoisier, classées par ordre alphabétique de leurs auteurs et 5° les documents divers touchant Lavoisier.

Afin de faciliter l'identification des lettres de Lavoisier, la première ligne environ du texte proprement dit a été reproduite.

Je pense que l'on pourrait envisager pour la publication définitive une 6ᵉ partie : celle des lettres de Mᵐᵉ Lavoisier, devenue comtesse de Rumford après la mort tragique de son mari.

(¹) Extrait des *Archives internationales d'histoire des Sciences*, 2ᵉ année, n° 7, avril 1949, p. 219-270.

Le catalogue comporte un appel aux personnes possédant des lettres de Lavoisier ou à lui adressées, ainsi que tous autres documents intéressant la vie du savant. Ces personnes sont priées de bien vouloir en informer ou mieux en adresser des copies (respectant l'orthographe du scripteur), si cela leur est possible, à M. René Fric, 24, avenue d'Aubière, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme), France. Le catalogue préliminaire pourra, si elles le désirent, leur être communiqué.

Il faut espérer que les lignes ci-dessus, venant à la connaissance d'heureux possesseurs de documents inédits appartenant à la correspondance de Lavoisier, permettront la réalisation complète et prochaine de l'entreprise commencée.

M. **Henri Bésairie** fait hommage d'un Ouvrage polycopié intitulé : *La Côte française des Somalis*, publié par le Bureau géologique de Tananarive.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Henri Baulig** est élu Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Supplément à la Flore générale de l'Indo-Chine. Tome premier. Fascicule 6 : *Méliacées* (fin); *Dichapétalacées*, par François Pellegrin; *Opiliacées, Olacacées, Aptandracées, Schœpfiacées, Erythropalacées, Icacinacées, Phytocrénacées, Cardioptéridacées*, par François Gagnepain. *Aquifoliacées*, par Mme Tardieu-Blot. — Fascicule 7 : *Aquifoliacées* (fin), *Célastracées, Hippocratéacées, Siphonodontacées, Rhamnacées*, par Mme Tardieu-Blot; *Leeacées*, par François Gagnepain (présenté par M. Chevalier).

2° P. Drumaux. *Le mouvement de récession des nébuleuses extra-galactiques.— La récession des nébuleuses extra-galactiques*, 4e Partie.

3° The National Institute of Health of Japan. *The Japanese medical Journal*, Volume I, number 1.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les droites de Borel de certaines fonctions entières.* Note de M. **Yu Chia-Yung**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soient $F(z)$ une fonction entière et $U(x)$ une fonction réelle continue définie pour x supérieur ou égal à une constante. Désignons par $M(x, F)$ la borne supérieure de $|F(x+iy)|$, $-\infty < y < \infty$. Si, quel que soit $\varepsilon > 0$, on a

$M(x, F) > U(x-\varepsilon)$ pour une suite de $x \to \infty$, on dit que $F(z)$ est *au moins de l'ordre linéaire de* $U(x)$. Si, en outre, on a $M(x, F) < U(x+\varepsilon)$ pour x assez grand, ce que l'on exprime en disant que $F(x)$ est *au plus de l'ordre linéaire de* $U(x)$, on dit que $F(z)$ est *de l'ordre linéaire de* $U(x)$. On définit de la même manière l'*ordre linéaire d'une droite de Borel de* $F(x)$.

On peut préciser de la façon suivante deux résultats de M. Valiron [1] : pour le théorème I, on aura

$$|F(z_n)| > W[x_n - x_0 - o(1)]; \tag{1}$$

pour le théorème IV on pourra prendre $l > x_0$ et la droite de Borel obtenue est au moins de l'ordre linéaire de $V(x-x_0)$. Le problème du n° 2 de ma Note précédente [2] peut se traiter sans introduire $\Psi(z)$ et les résultats se précisent suivant le même ordre d'idées.

Dans la Note citée de M. Valiron, en construisant $V(t)$, on pourra remplacer $M(t, F)$ par $\mu(t, F)$. En utilisant un théorème de MM. Paley et Zygmund [3] on voit que, *pour presque toutes les suites* $\{\varepsilon_n\}$, $|\varepsilon_n| = 1$, *la fonction* $\Sigma a_n \varepsilon_n e^{\lambda_n z}$ *admet, dans le cas* $0 < \tau < \infty$, *une droite de Borel dans chaque bande* $|y-\eta| \leqq \pi/2\tau$, $\eta = \text{const.}$, *et, dans le cas* $\tau = \infty$, *chaque droite* $y = \eta$ *comme droite de Borel au moins de l'ordre linéaire de* $V(x-x_0)$, x_0 *étant l'abscisse de convergence absolue de* $\Sigma a_n \Omega(\lambda_n) e^{\lambda_n z}$.

2. On peut comparer les droites de Borel de $F(z)$ et celles de sa transformée de Cramer [4] $G(z) = \Sigma a_n \theta(\lambda_n) e^{\lambda_n z}$, où $\theta(z)$ et $1/\theta(z)$ sont des fonctions entières vérifiant $\log|\theta(z)| < (k+\varepsilon)|z|$, $\log|\theta(\lambda_n)| > -(k+\varepsilon)\lambda_n$, $|z| > Z(\varepsilon)$, $n > N(\varepsilon)$, $k \geqq 0$.

Construisons $V(t)$ au moyen de $\mu(t, F)$. Aux fonctions $F(z)$ et $G(z)$, on associe $f(z)$ et $g(z) = \Sigma a_n \varphi(\lambda_n) \Omega(\lambda_n) e^{\lambda_n z}$. $z_0 = x_0 + iy_0$ *étant une singularité de* $f(z)$ *définie comme dans les notes citées*, $G(z)$ *admet, dans le cas* $0 < \tau < \infty$, *une droite de Borel dans la bande* $|y-y_0| \leqq (\pi/2\tau) + k$ *et, dans le cas* $\tau = \infty$, *une droite de Borel au moins de l'ordre linéaire de* $V(x-x_0-k)$ *dans la bande* $|y-y_0| \leqq k$.

On peut étudier les droites de Borel de la dérivée d'ordre m de $F(z)$ par un raisonnement analogue.

3. Supposons que $\alpha(t)$ soit une fonction monotone dans les intervalles $\lambda_n < t < \lambda_{n+1}$, $0 = \lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \ldots < \lambda_n < \ldots$, $\overline{\lim}(\log n/\lambda_n) = D < \infty$, que $\alpha(\lambda_n)$ se trouve entre $\alpha(\lambda_n -)$ et $\alpha(\lambda_n +)$, que $\lim(\log C_n/\lambda_n) = -\infty$ et que $\sqrt[\lambda_n]{B_n} = o(\sqrt[\lambda_n]{C_n})$, où $B_n = |\alpha(\lambda_n -) - \alpha(\lambda_{n-1} +)|$ et $C_n = |\alpha(\lambda_n +) - \alpha(\lambda_n -)|$.

---

(1) *Proc. of the Nat. Acad. of Sc.*, 20, 1934, p. 211-215.

(2) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 641-643.

(3) *Proc. of the Cambridge Phil. Soc.*, 26, 1930, p. 337-357; 28, 1932, p. 190-205.

(4) *Voir*, par exemple, S. BERNSTEIN, *Séries de Dirichlet*. Paris, 1933, Chap. III.

Considérons la transformée de Laplace-Stieltjes ([5]) de $\alpha(t)$

$$\Psi(z)=\int_0^\infty e^{zt}\,d\alpha(t),$$

qui est évidemment absolument convergente partout. Soit $\Psi(z)$, une fonction d'ordre linéaire positif. Posons $\mathcal{F}(z)=\Sigma C_n e^{\lambda_n z}$ et introduisons $V(x)$ et $\Omega(u)$ au moyen de $\mu(x, \mathcal{F})$. On a, pour $x < x_a(\psi)$,

$$\psi(z)=\int_0^\infty e^{zt}\Omega(t)\,d\alpha(t)=\int_1^\infty \frac{\Psi(u+z)}{W(u)}\,du,$$

où $-D \leq x_a(\psi) \leq 0$. Par suite *chaque singularité* $\psi(z)$ *définie comme ci-dessus correspond à une droite de Borel de* $\Psi(z)$. On peut étudier également les dérivées de $\Psi(z)$.

4. Considérons une fonction entière définie par une série d'exponentielles absolument convergente partout $\Phi(z)=\Sigma d_n e^{\nu_n z}$, $\nu_n=\lambda_n e^{i\tau_n}$, λ_n réels, où d_n et λ_n vérifient $\lim(\log|d_n|/\lambda_n)=-\infty$ et les conditions (E) de M. Valiron ([6]). On utilise maintenant les notations du Mémoire cité. Dans le cas où $\Phi(z)$ est d'ordre positif en e^r, on construit $V(r)$ et $\Omega(u)$ au moyen de $M(r, \Phi)$ ou $m(r, \Phi)$. La série $\varphi(z)=\Sigma a_n\Omega(\nu_n)e^{\nu_n z}$ a un domaine convexe de convergence absolue contenant $z=0$. Pareillement, *chaque singularité de* $\varphi(z)$ *définie comme ci-dessus correspond à une droite de Borel horizontale de* $\Phi(z)$. On peut étudier les droites de Borel obliques de $\Phi(z)$ en considérant $\Sigma a_n e^{\nu_n \exp[-i\theta_0] z}$.

Pour s'assurer que $\varphi(z)$ n'est pas convergente partout, il faudrait ajouter une condition supplémentaire, mais je n'en ai pas trouvé de satisfaisante. On peut traiter également les questions du n° 2 de cette Note pour la fonction $\Phi(z)$; les résultats sont analogues.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur deux théorèmes de M. S. Mandelbrojt.* Note (*) de M. **Shmuel Agmon**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Le but de la présente Note est de compléter deux théorèmes de M. Mandelbrojt ([1]); l'un généralisant un théorème de M. S. Bernstein, et qui était déjà amélioré par M. Horváth ([2]), l'autre généralisant un théorème de Carleman sur l'unicité du problème des moments de Stieljes.

Théorème. — *Soit* $F(x)$ $(0 \leq x < \infty)$ *une fonction positive*, $\log F(x)$ *étant une fonction convexe de* $\log x$. *Soit* $\{\lambda_n\}$ $n=1, 2, \ldots$ *une suite croissante de*

([5]) *Voir* D. V. Widder, *The Laplace Transform.*, Princeton, 1946.

([6]) *Tôhoku Math. J.*, 38, 1933, p. 358-374.

(*) Séance du 8 juin 1949.

([1]) *Ann. École Norm. sup.*, 65, 1948, p. 101-138.

([2]) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1074.

nombres positifs avec $\lambda_{n+1} - \lambda_n \geqq h > 0$. *Posons* : $N(x) = \sum_{\lambda_n < x} 1$, $D(x) = N(x)/x$, $D_{\cdot} = \underline{\lim}_{x=\infty} D(x)$ *et* $D_{\cdot}(x) = \underline{\text{borne}}_{y \geq x} D(y)$. *Soit* $D_{\cdot} > 0$ *et supposons que pour une constante positive* β, *on ait :*

$$(1) \qquad \int^{\infty} \log F(e^{\sigma})\, e^{-\frac{1}{2}\int^{\sigma} \frac{du}{D_{\cdot}[\beta \log F(e^{u})]}} d\sigma = \infty.$$

Soit $f(x)$ *une fonction continue* $(0 \leqq x < \infty)$ *telle que* $f(x) \to 0\,(x \to \infty)$. *Quel que soit* $\varepsilon > 0$, *il existe un polynome de la forme*

$$P(x) = a_0 + a_1 x^{\lambda_1} + \ldots + a_n x^{\lambda_n},$$

tel que

$$\left| f(x) - \frac{P(x)}{F(x)} \right| < \varepsilon \qquad (0 \leqq x < \infty).$$

Notre généralisation consiste essentiellement en ce que nous ne supposons pas que les λ_n sont des entiers. Voici en grandes lignes la modification qu'il faut apporter dans la démonstration pour obtenir le théorème général. Comme l'a indiqué M. Horváth, il suffit (d'après un théorème de M. F. Riesz) de démontrer le résultat suivant :

Si $\Phi(x)$ *est une fonction à variation totale bornée dans* $(0, \infty)$ *qui satisfait à*

$$(2) \qquad \int_0^{\infty} \frac{x^{\lambda_n}}{F(x)} d\Phi(x) = 0 \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \qquad (\lambda_0 = 0),$$

alors $\Phi(x)$ *est équivalente à une constante.*

Complétons d'abord la suite $\{\lambda_n\}$ par une suite $\{\mu_n\}$ de façon à obtenir une suite $\{\nu_n\}$ avec $\nu_{n+1} - \nu_n \geqq h/2$ et $|\nu_n - nh| < h$ $(n = 1, 2, \ldots)$. Posons $C(z) = \prod_1^{\infty} \left(1 - (z^2/\nu_n^2)\right)$ et définissons le *noyau typique* $g(s)$ par

$$(3) \qquad g(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\nu_n s}}{C'(\nu_n)} \quad \text{pour } \sigma > 0, \qquad = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ius}}{C(iu)} du \quad \text{pour } |t| < \frac{\pi}{h}.$$

$g(s)$ est une fonction paire, holomorphe dans le plan entier coupé par $(i\pi/h, i\infty)$ et $(-i\pi/h, -i\infty)$. Or, on démontre qu'il existe un entier positif $a = a(h)$ tel que $|C'(\nu_n)|^{-1} = o(\nu_n^a)$. En utilisant ce résultat on arrive à démontrer pour $|t| \leqq \pi/h$, $s \neq \pm i\pi/h$ l'inégalité suivante :

$$(4) \qquad \left| g(s) - \sum_{k=1}^{n} \frac{e^{-\nu_k s}}{C'(\nu_k)} \right| \leqq A \left(1 + \left| s^2 + \frac{\pi^2}{h^2} \right|^{-a-1}\right) \nu_n^a e^{-\nu_n \sigma},$$

où A est une constante positive. Posons :

$$(5) \qquad \varphi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(z-u)}{F(e^u)} d\Phi(e^u).$$

$\varphi(z)$ est une fonction holomorphe dans la bande $|y| < \pi/h$. De plus, en tenant compte de (2), (3), (4) et (5) on trouve pour $\varphi(z)$ [z variant dans le domaine $0 \leq x < \infty$, $|y| \leq (\pi/h) - e^{-x}$] l'inégalité suivante

$$\left| \varphi(z) - \sum_{k=1}^{n} d_k e^{-\mu_k z} \right| \leq A_1 \mu_n^a M_n e^{-(\mu_n - a - 1)x} \tag{6}$$

où

$$d_k = \frac{1}{C'(\mu_k)} \int_0^\infty \frac{t^{\mu_k}}{F(t)} d\Phi(t), \qquad M_n = \operatorname*{Max}_{0 \leq t < \infty} \frac{t^{\mu_n}}{F(t)};$$

A_1 étant une constante.

Or, d'après (1), (6) et d'après une inégalité fondamentale de M. Mandelbrojt ([3]), on trouve que $d_k = 0$, $k = 1, 2$ et $\varphi(z) \equiv 0$. Ce qui nous conduit aisément à conclure que $\Phi(x)$ est équivalente à une constante, d'où résulte notre théorème.

Le même raisonnement sert à démontrer le théorème de M. Mandelbrojt concernant l'unicité de la solution $V(t)$ du problème des moments de Stieltjes généralisé

$$\int_0^\infty t^{\lambda_n} dV(t) = m_n \qquad (n = 0, 1, 2 \ldots),$$

pour le cas où les λ_n ne sont pas nécessairement des entiers.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les séries et intégrales de Fourier à coefficients positifs*. Note de M. **Ralph P. Boas**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

M. D. Dugué a énoncé le théorème suivant ([1]) : *Si la fonction $f(x)$, continue entre $-\pi$ et π et analytique autour de $x = 0$, a une série de Fourier $\Sigma c_n \cos nx$ à coefficients positifs, $f(x)$ est partout analytique.* (On peut remplacer le mot *continue* par *intégrable*, par ce que, d'après un théorème de Paley, une telle série converge absolument si la fonction est bornée dans un voisinage de $x = 0$.) On peut démontrer facilement la généralisation suivante relative aux intégrales de Fourier-Stieltjes (généralisation aussi du théorème de Hamburger sur les points singuliers des intégrales de Laplace).

Soit $f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixt} d\alpha(t)$ avec $\alpha(t)$ bornée, non décroissante. Si $f(x)$ coïncide dans un voisinage réel de $x = 0$ avec une fonction analytique, il en est ainsi pour tous les x réels, et $f(x)$ peut se prolonger analytiquement dans une bande $|y| < \delta$ du plan complexe.

([3]) *Ann. École Norm. Sup.*, 63, 1946, p. 351-378.

([1]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1469-1470.

En effet, d'après un résultat de M. Fortet [2], $f^{(2n)}(0) = \int_{-\infty}^{\infty} t^{2n} d\alpha(t)$ est finie pour $n = 0, 1, 2, \ldots$. Posons $M_n = \sup_{-\infty < x < \infty} f^{(n)}(x)$. Nous avons $M_{2n} = f^{(2n)}(0)$ et en vertu d'une inégalité classique [3], $M_{2n+1} \leqq \sqrt{2 M_{2n} M_{2n+2}}$, donc

$$\limsup_{n \to \infty} \left(\frac{M_n}{n!} \right)^{\frac{1}{n}} \leqq \limsup \left\{ \frac{|f^{(2n)}(0)|}{2n!} \right\}^{\frac{1}{2n}} \leqq \limsup \left\{ \frac{|f^{(n)}(0)|}{2n!} \right\}^{\frac{1}{n}}.$$

Donc l'intervalle de convergence de la série de Taylor de $f(x)$ est au moins égal à l'intervalle pour $x = 0$. On démontre de la même façon un théorème analogue pour des classes de fonctions quasi analytiques.

Le théorème suivant généralise le résultat de M. Dugué d'une autre façon, mais la démonstration en est plus difficile.

Soit $\sum_{-\infty} c_n e^{in\theta}$ *une série de Fourier à coefficients réels, et notons* λ_k *les n tels que* c_n *et* c_{n+1} *ont des signes opposés. Supposons que la limite* $\lim_{k \to \infty} |k/\lambda_k| = D$ *existe. Si la série représente une fonction analytique dans un intervalle* $-\delta \leqq \theta \leqq \delta$, $\delta > \pi D$, *elle représente une fonction partout analytique.*

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'approximation des fonctions continues périodiques.* Note de M. **Marc Zamansky**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous conservons les mêmes notations que précédemment [1].

1. Soit $\{\rho_n\}$ une suite de nombres positifs tendant vers zéro pour $n\infty$. S'il existe une suite de polynomes trigonométriques $\{P_n(x)\}$ et un entier positif p tel que

$$|P_n - f| = O(\rho_n) \qquad \text{et} \qquad |P_n^{(2p)}(x)| = O(n^{2p}\rho_n),$$

nous avons prouvé que

$$\int_0^{+\infty} \frac{\Delta_{2p}(t)}{t^q} \sin^{2r} nt\, dt = \frac{C_{2r}^r}{2^{2r}} \int_{\frac{\alpha}{n}}^{+\infty} \frac{\Delta_{2p}(t)}{t^q} dt + O(n^{q-1}\rho_n),$$

($\alpha = $ const., q, r entiers, $q > 1$, $2r \geqq q$, $2p + 2r - q > 0$). Si dans l'hypothèse on peut remplacer O par o, on peut aussi dans la conclusion remplacer O par o.

([2]) *Bull. Sc. Math.*, (2), 68, 1944, p. 117-131.

([3]) *Cf.* par exemple Carleman, *Les fonctions quasi analytiques*, Paris, 1926, p. 12.

([1]) *Voir* en particulier *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1011-1013 et **228**, 1949, p. 460-461.

En particulier pour le procédé de Féjèr, on a

$$\sigma_n(x) - f(x) = \frac{1}{n\pi}\int_{\frac{1}{n}}^{+\infty} \frac{f(x+t) + f(x-t) - 2f(x)}{t^2}\,dt + O\left[\omega\left(\frac{1}{n}\right)\right],$$

$\omega(h)$ étant le module de continuité de $f(x)$. Si $E_n(f) = O(1/n)$ [ou $o(1/n)$] le dernier terme peut être remplacé par $O(1/n)$ [ou $o(1/n)$].

Nous indiquons le résultat analogue pour la fonction conjuguée $\tilde{f}(x)$. *Si $\tilde{f}(x)$ est continue*

$$\tilde{\sigma}_n(x) - \tilde{f}(x) = -\frac{1}{\pi}\int_0^{\frac{1}{n}} \frac{f(x+t) - f(x-t)}{t}\,dt + O\left[\omega\left(\frac{1}{n}\right)\right].$$

On retrouve des résultats connus. Ainsi lorsque $f \in \mathrm{Lip}\,\alpha\,(0 < \alpha < 1)$, $\tilde{f} \in \mathrm{Lip}\,\alpha$ également; si $f \in \mathrm{Lip}\,1$, $|\tilde{\sigma}_n - \tilde{f}| = O(1/n)$. Parmi les résultats nouveaux, signalons les suivants :

Soit $f(x)$ une fonction continue, nulle pour $x = 0$, impaire, dont le module de continuité est

$$\omega(h) = \frac{1}{\log\frac{1}{h}\log_2\frac{1}{h}\cdots\left(\log_p\frac{1}{h}\right)^{1+\alpha}} \qquad (p \textit{ entier fixe, } \alpha : \textit{const. positive}),$$

égale à $\omega(x)$ au voisinage de $x = 0$. Dans ces conditions $\tilde{f}(x)$ est continue, la série conjuguée converge uniformément vers $\tilde{f}(x)$,

$$\max_x |\tilde{\sigma}_n(x) - \tilde{f}(x)| = \frac{1}{\alpha\pi}\,\frac{1}{(\log_p n)^\alpha} + o\left(\frac{1}{\log n}\right)$$

et

$$E_n(\tilde{f}) \approx \max_x |\tilde{\sigma}_n(x) - \tilde{f}(x)| \approx \frac{1}{\pi}\max_x \left|\int_0^{\frac{1}{n}} \frac{f(x+t) - f(x-t)}{t}\,dt\right|.$$

On remarquera que la condition $\omega(1/n) = o(1/\log n)$ suffit à assurer la convergence uniforme de la série de Fourier de f mais non la continuité de $\tilde{f}$.

2. Classes de saturation de certains procédés d'approximation. — *Soit $g(u)$ un polynome entier en u tel que*

$$g(0) = 1, \qquad g(1) = 0, \qquad g'(0) = g''(0) = \ldots = g^{(p-1)}(0) = 0, \qquad g^{(p)}(0) \neq 0.$$

Soit

$$T_n^p(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_1^{n-1} g\left(\frac{k}{n}\right)(a_k \cos kx + b_k \sin kx)$$

le polynome trigonométrique d'approximation défini par ce procédé. Ce procédé se sature avec l'approximation de saturation $1/n^p$. La classe de saturation attachée à ce procédé est obtenue :

pour p impair lorsque $\tilde{f}^{(p-1)}(x) \in \mathrm{Lip}\,1$;

pour p pair lorsque $f^{(p-1)}(x) \in \mathrm{Lip}\,1$.

La démonstration se fait d'abord pour les polynomes $g(u) = 1 - u^p$ (p entier > 1). On prouve que si

$$\mathrm{E}_n(f) = \mathrm{O}\left(\frac{1}{n^p}\right), \qquad \sigma_n(x) - f(x) = \frac{f''(x)}{n} + \mathrm{O}\left(\frac{1}{n_p}\right)$$

puis, que :

a. Si $\mathrm{E}_n(f) = \mathrm{O}(1/n^{2m+1})$,

$$\mathrm{T}_n^{2m+1}(x) - f(x) = (-1)^{m-1} \frac{f^{(2m)}(x) - \sigma_n^{(2m)}(x)}{n^{2m}} + \mathrm{O}\left(\frac{1}{n^{2m+1}}\right).$$

b. Si $\mathrm{E}_n(f) = \mathrm{O}(1/n^{2m})$,

$$\mathrm{T}_n^{2m}(x) - f(x) = (-1)^{m-1} \frac{f^{(2m-1)}(x) - \sigma_n^{(2m-1)}(x)}{n^{2m-1}} + \mathrm{O}\left(\frac{1}{n^{2m}}\right).$$

De plus dans le cas a si $f^{(2m+1)}(x)$ existe et a pour meilleure approximation $\mathrm{O}(1/n)$

$$\mathrm{T}_n^{2m+1}(x) - f(x) = (-1)^m \frac{f^{(2m+1)}(x)}{n^{2m+1}} + \mathrm{O}\left(\frac{1}{n^{2m+2}}\right)$$

et dans le cas b pour des conditions analogues

$$\mathrm{T}_n^{2m}(x) - f(x) = (-1)^{m-1} \frac{f^{(2m)}(x)}{n^{2m}} + \mathrm{O}\left(\frac{1}{n^{2m+1}}\right).$$

[Ces égalités restent valables si p n'est pas entier, $2m$ ou $2m+1$ désignant alors la partie entière de p, et les quantités $\mathrm{O}(1/n^{2m})$ ou $\mathrm{O}(1/n^{2m+1})$ sont à remplacer par $\mathrm{O}(1/n^p)$]. Enfin on passe du polynome $1 - u^p$ à un polynome $g(u)$ tel que $u = 0$ soit zéro d'ordre $p \geqq 1$ de $g(u) - 1$ en remarquant que si $\mathrm{E}_n = \mathrm{O}(1/n^p)$, $|d^{p+1}(\mathrm{T}_n^p)/dx^{p+1}| = \mathrm{O}(n)$.

On trouve donc tous les résultats analogues à ceux que nous avons obtenus pour le procédé de Féjèr (fonction sommatoire $1 - u$). On peut donc considérer comme une généralisation naturelle du procédé de Féjèr, les procédés d'approximation définis par des polynomes et plus particulièrement par des polynomes de la forme $1 - u^p$.

SÉRIES DIVERGENTES. — *Sommation, par pondération binomiale des séries convergentes alternées qui paraissent commencer par diverger; application aux séries divergentes.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Joseph Pérès.

On a toujours calculé sans effort les séries *divergentes* qui se présentaient sous la forme de développements asymptotiques de première espèce à terme minimum très petit, parce qu'elles commençaient par une convergence apparente. Il arrive souvent que l'on soit embarrassé, par contre, par le calcul d'une série

---

(*) Séance du 8 juin 1949.

alternée que l'on sait *convergente*, mais dont les termes commencent par croître en valeur absolue, au point même de dépasser de beaucoup la somme de la série. Il est alors nécessaire de calculer un nombre de termes extrêmement considérable que l'on est souvent bien loin de posséder. C'est ce qui arrive lorsqu'on veut, par exemple, calculer la valeur numérique d'une *fonction entière* pour une valeur élevée de la variable.

Il est connu de remplacer la limite de la somme S_n des $(n+1)$ premiers termes par la limite de la moyenne arithmétique des $(n+1)$ premières sommes S_n, ou même par la limite d'une moyenne *pondérée* de ces sommes. Le résultat nouveau, et curieux, que nous apportons ici, c'est l'extraordinaire *accélération* de la convergence que procure le choix des *coefficients binomiaux* pour les poids affectant les sommes.

Une telle moyenne pondérée se détermine d'ailleurs très facilement par le tableau traditionnel de sommation successive des sommes S_n : les « pondérées binomiales » s'obtiennent par division des têtes de colonne par les puissances successives de 2.

Soit par exemple à calculer e^{-3} (qui vaut 0,049 789) par la série pénible :

$$1{,}000\,000 - 3{,}000\,000 + 4{,}500\,000 - 4{,}500\,000 + 3{,}375\,000 - 2{,}025\,000 + 1{,}025\,000 - 0{,}433\,928 + \ldots$$

On trouve pour pondérées binomiales successives

1,000000 — 0,500000 — 0,125000 0,062500 0,085937 0,069531 0,056050 0,049539 ...

L'ordre de grandeur correct est obtenu dès la 4e, alors que le 4e terme avait la valeur énorme — 4,5 ; la valeur correcte de la somme est obtenue à quelques dix-millièmes près à la 8e moyenne, le terme correspondant de la série ayant encore la valeur absolue 0,43, considérable par rapport à la somme de la série.

La valeur modérante vraiment surprenante des coefficients binomiaux apparaîtra encore mieux dans le calcul, par la série e^{-z}, de la quantité e^{-10}. Le terme maximum du développement atteint presque 3000, alors que la valeur de la série, commencée au terme en z comme dans l'exploitation de la *formule de l'infini* [1] vaut 1. Or, la tête de la 6e colonne donne déjà l'ordre de grandeur de la somme. Les premiers termes de la 8e donnent presque exactement cette somme : or, ils correspondent à des termes de la série de l'ordre de 1300.

La pondération binomiale tend à transformer la forte aberrance momentanée des sommes S_n en une variation lente accompagnée d'une oscillation fortement amortie. Alors que l'itération de la moyenne arithmétique entre les S_n soulevait de grandes difficultés d'interprétation (*loc. cit.*, § 8, 14524), on peut itérer tant qu'il est besoin la pondération binomiale.

---

(1) *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, série grise, n° 207, chapitre 5.

Nous avons appliqué la méthode, avec succès, au calcul de fonctions entières compliquées; et aussi à la recherche rapide de la limite commune des réduites de rang pair et des réduites de rang impair, parfois fort éloignées les unes des autres, de certaines *fractions continues* résultant, par la méthode Stieltjes, de la série alternée déduite d'une série à termes positifs, divergente, sans ralentissement préalable, selon notre méthode (*loc. cit.*, § 4, 332).

On peut s'en servir aussi pour le calcul de séries réellement divergentes, une fois que par la méthode des *séries définissables* (*loc. cit.*, § 4, 14 et § 4, 33) on les a ramenées à des développements asymptotiques de première espèce : le terme minimum est alors en effet généralement bien trop grand pour pouvoir être pris pour mesure de l'approximation. L'usage de la pondération binomiale pour les sommes S_m revient alors à remplacer les termes du développement à partir du terme minimum (ou du terme traité comme minimum) v_m, inclusivement, par une expression linéaire de ce terme et des termes avoisinants :

$$\text{soit } \frac{v_m}{2},\ \text{soit } \left[\frac{v_m}{2}+\frac{1}{8}(v_{m-1}-v_{m+1})\right],\ \text{soit } \left[\frac{v_m}{2}-\frac{1}{32}(v_{m-2}-v_{m+2})+\frac{3}{16}(v_{m-1}-v_{m+1})\right]\ldots$$

Avec la série de terme général $(-1)^n n!$, de somme $s = 0{,}40365\ldots$, dont on ralentit la *fonction attachée* (*loc. cit.*, § 9, 11) par racine cubique, on trouve un développement commençant par 1 et dont le terme minimum v_m a la valeur énorme 0,31411. La sommation doit donner (*loc. cit.*, § 2, 172) la racine cubique de s, soit 0,7390. La règle en $\frac{v_m}{2}$ donne 0,7402, chiffre déjà très approché, dû à la grande régularité apparente du développement, et la règle à trois termes donne l'évaluation beaucoup plus parfaite 0,7388.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la déformation à réseau conjugué persistant*. Note (*) de M. **Victor Lalan**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Dans le cas général, où les courbes du réseau conjugué ne sont pas des géodésiques, les surfaces déformables avec conservation d'un réseau conjugué dépendent de huit fonctions arbitraires d'un argument, dont six seulement sont essentielles, les deux autres manifestant l'arbitraire qui préside au choix des paramètres u, v. En examinant le système de Pfaff auquel conduit la méthode de M. É. Cartan [1] pour déterminer le ds^2 de ces surfaces, je montre qu'il équivaut à un système d'équations aux dérivées partielles relativement simple, comprenant :

1° *une équation aux d. p. du quatrième ordre* à une inconnue;

2° *un système de deux équations aux d. p. du premier ordre* à deux inconnues,

---

(*) Séance du 8 juin 1949.

(1) *Les systèmes différentiels extérieurs et leurs applications géométriques*, Paris, 1945.

dont l'intégration se ramène à celle d'une équation linéaire du second ordre à une inconnue.

Les inconnues que je suis amené à retenir sont les paramètres différentiels $\Delta_1 u = X$, $\Delta_1(u, v) = Y$, $\Delta_1 v = Z$. Les coefficients du ds^2 sont donc

$$(1) \qquad E = \frac{Z}{XZ - Y^2}, \qquad F = -\frac{Y}{XZ - Y^2}, \qquad G = \frac{X}{XZ - Y^2}.$$

Appelant L, o, N les coefficients de la forme asymptotique, je pose

$$(2) \qquad \xi^2 = \frac{LN}{\left\{ {22 \atop 1} \right\}}, \qquad \zeta^2 = \frac{LN}{\left\{ {11 \atop 2} \right\}}.$$

Avec ces notations, les formules connues (²) deviennent

$$(3) \qquad \frac{L^2}{\xi^2} = \frac{U'}{2(U + V)}, \qquad \frac{N^2}{\zeta^2} = \frac{V'}{2(U + V)} \qquad [U(u), V(v)].$$

Je montre alors qu'il existe une fonction $Q(u, v)$ telle que l'on ait

$$(4) \qquad X\xi^2 = \frac{\partial Q}{\partial u}, \qquad Z\zeta^2 = \frac{\partial Q}{\partial v}, \qquad Y\xi\zeta = -\frac{U + V}{\sqrt{U'V'}} \frac{\partial^2 Q}{\partial u \, \partial v}.$$

La fonction $Q(u, v)$ est assujettie à vérifier la seule équation

$$(5) \qquad \frac{\partial^2 \log R}{\partial u \, \partial v} = \frac{U'V'}{2(U + V)^2}\left[1 - \frac{R^2}{Q_{uv}^2}\left(\frac{Q_u}{R}\right)_u \left(\frac{Q_v}{R}\right)_v\right] + \frac{\partial^2 Q}{\partial u \, \partial v},$$

où R représente le groupe de termes

$$(6) \qquad R = \frac{\partial Q}{\partial u}\frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{(U + V)^2}{U'V'}\left(\frac{\partial^2 Q}{\partial u \, \partial v}\right)^2.$$

L'équation (5) est l'équation du quatrième ordre annoncée plus haut. Quant à ξ et ζ, elles vérifient le système

$$(7) \qquad \frac{1}{\zeta}\frac{\partial \xi}{\partial v} = \frac{\sqrt{U'V'}}{2(U + V)} \frac{R}{Q_{uv}}\left(\frac{Q_u}{R}\right)_u, \qquad \frac{1}{\xi}\frac{\partial \zeta}{\partial u} = \frac{\sqrt{U'V'}}{2(U + V)} \frac{R}{Q_{uv}}\left(\frac{Q_v}{R}\right)_v.$$

Une fois connues Q, ξ et ζ, les formes quadratiques s'écrivent

$$(8) \qquad ds^2 = \xi^2 \frac{Q_v}{R} du^2 + 2\xi\zeta \frac{U + V}{\sqrt{U'V'}} \frac{Q_{uv}}{R} du \, dv + \zeta^2 \frac{Q_u}{R} dv^2$$

$$(9) \qquad \Phi = \xi\sqrt{\frac{U'}{2(U + V)}} du^2 + \zeta\sqrt{\frac{V'}{2(U + V)}} dv^2.$$

Dans Φ, il est loisible de changer U et V en $1/(U + m)$ et $1/(V - m)$, ce qui

---

(²) *Voir* B. GAMBIER, *Applicabilité des surfaces étudiée au point de vue fini* (*Mémorial des Sc. Math.*, fasc. XXXI, 1928, p. 33) et S. FINIKOFF, *Déformation à réseau conjugué persistant et problèmes géométriques qui s'y rattachent* (*Mémorial des Sc. math.*, fasc. XCVI, 1939, p. 3).

n'altère pas le ds^2 : la présence de la constante arbitraire m dans Φ exprime la déformabilité spéciale de nos surfaces.

2. On aperçoit un cas particulier où l'équation (5) se simplifie considérablement : c'est celui où Q satisfait à l'équation du troisième ordre

$$\left(\frac{Q_u}{R}\right)_u = 0. \tag{10}$$

La solution générale du système (5), (10) est

$$Q = \frac{1}{2}\log\frac{UV_1}{U+V} \tag{11}$$

et, pour ξ et ζ, on obtient

$$\xi = \frac{2\sqrt{U'}U'_1}{U}, \qquad \zeta = \frac{U_1(VV'_1 - V_1V')}{V_1\sqrt{V'}}\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{V'_1}{VV'_1 - V_1V'}\right) + V_2. \tag{12}$$

Les ds^2 correspondants s'écrivent avec cinq fonctions arbitraires d'un argument, dont trois essentielles. Sur ces surfaces, le réseau conjugué est formé de courbes planes : les plans des lignes $u = C$ sont parallèles entre eux ; ceux des lignes $v = C$ sont perpendiculaires aux précédents. Les surfaces obtenues sont celles de E. Goursat (3).

En particularisant convenablement les fonctions arbitraires U_1, V_1, V_2, on retrouve aisément les diverses solutions connues. Ainsi, si $V_1 = aV + b$, on obtient les *surfaces de translation* dont les courbes génératrices sont dans des plans rectangulaires ; si $V_2 = 0$, on obtient des *surfaces de Peterson*, etc.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les systèmes de variétés à k dimensions et la connexion projective normale associée.* Note de M. **Yen Chih Ta**, présentée par M. Élie Cartan.

Étant donné dans un espace numérique R^n un système de variétés à k dimensions, une connexion projective *normale* d'éléments à k dimensions peut être associée de manière que chacune des variétés du système soit développée, par rapport à cette connexion, sur une variété linéaire à k dimensions. Dans une Note précédente (1) nous avons explicité les conditions nécessaires pour qu'une telle connexion soit déterminée *uniquement*. Inversement, une connexion projective d'éléments vérifiant les conditions de la Note citée n'est pas nécessairement une connexion normale associée à *un système de variétés*. Ici on a le théorème suivant :

---

(3) *Sur un problème relatif à la déformation des surfaces* (*American Journal of Mathematics*, t. 15, 1892, p. 1-9).

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 641-642. Ici l'on se réfère aux notations et aux définitions de cette Note.

Théorème 1. — *Soient* R^i_{jkl} (²) *les composantes d'un tenseur de courbure d'une connexion projective normale associée à un système de variétés à k dimensions, où* $k > 1$; *alors*

$$H^i_{jkl} p^j_\alpha p^k_\beta p^l_\gamma = 0,$$

où

$$H^i_{jkl} = R^a_{jkla} p^i_\lambda - (n-k) R^i_{jkl} - \frac{1}{n-1} \{ \delta^i_k R^a_{jhla} p^h_\lambda + \delta^i_l R^a_{jkha} p^h_\lambda \}.$$

En considérant le cas spécial où $k = n - 1$, on peut retrouver la condition suivante obtenue par Hachtroudi (³),

$$u_a R^a_{jkl} = 0.$$

Corollaire. — *Si les composantes du tenseur de courbure sont des fonctions de points de* R^n, *alors ce tenseur est nul.*

Dans ce cas, la connexion projective est équivalente à celle de l'espace projectif ordinaire, ou bien le système donné est équivalent à un système formé par toutes les variétés linéaires à k dimensions dans l'espace projectif ordinaire. Le théorème 2 de la Note citée est une conséquence du corollaire.

Maintenant considérons certaines applications du théorème ci-dessus.

Théorème 2. — *Pour que le système de variétés à k dimensions, où* $k > 1$, *soit équivalent à un système formé par toutes les variétés linéaires à k dimensions de l'espace projectif ordinaire, il faut et il suffit qu'il admette un groupe de transformations ponctuelles dont le groupe d'isotropie est k-transitif.*

On dit que le groupe d'isotropie est k-transitif, lorsqu'il existe au moins une transformation du groupe qui transforme un élément à k dimensions quelconque dans un autre quelconque. Si l'espace à connexion projective admet un groupe de transformations ponctuelles dont le groupe d'isotropie est k-transitif pour tous les $k = 1, 2, 3, \ldots, n-1$, on dit que l'espace *satisfait à l'axiome de libre mobilité* (⁴). Enfin on remarque que le théorème *n'est pas vrai pour* $k = 1$.

Considérons une autre application :

On sait que dans l'espace à connexion projective normale d'éléments *à une dimension*, on peut *changer le paramètre* sur les variétés de manière que le système soit défini par les équations canoniques

$$\frac{d^2 x^i}{ds^2} + \Pi^i_{jk} \frac{dx^j}{ds} \frac{dx^k}{ds} = 0.$$

(²) É. Cartan, *Leçons sur la théorie des espaces à connexion projective*, Paris, 1937, p. 219-220.

(³) *Voir* le Mémoire de Hachtroudi indiqué dans notre Note précédente.

(⁴) É. Cartan, *Leçons sur la géométrie des espaces de Riemann*, Paris, 1946, p. 113-126.

On se demande s'il existe un tel changement de paramètres pour que le système d'équations aux dérivées partielles qui définit un système de variétés à k dimensions, où $k > 1$, soit réductible à la forme canonique

$$\frac{\partial^2 x^i}{\partial u^\alpha \partial u^\beta} + \Pi^i_{jk} \frac{\partial x^j}{\partial u^\alpha} \frac{\partial x^j}{\partial u^\beta} = 0.$$

Si l'on se borne au cas spécial où $k = n - 1$, le problème proposé sera résolu par le théorème suivant.

THÉORÈME 3. — *Pour qu'un système d'équations aux dérivées partielles définissant un système de variétés à $n - 1$ dimensions soit réductible à la forme canonique, il faut et il suffit qu'il soit équivalent, par rapport à une transformation analytique dont le jacobien est constant, au système*

$$\frac{\partial^2 x^i}{\partial u^\alpha \partial u^\beta} = 0.$$

Les paramètres correspondant aux formes canoniques sont définis aux transformations linéaires près, à savoir

$$\bar{u}^\alpha = c^\alpha_\beta u^\beta + c^\alpha.$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Théorie unitaire du champ physique. 3. Détermination des tenseurs fondamentaux.* Note de Mme **MARIE-ANTOINETTE TONNELAT**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans deux Notes précédentes [1], nous avons déterminé la solution générale des équations d'une théorie unitaire dont les coefficients de connexion sont quelconques et la métrique symétrique. Ces coefficients de connexion sont finalement exprimés en fonction des trois champs antisymétriques et du champ symétrique introduits par un lagrangien quelconque. Leur expression fait intervenir les invariants f, G et $\alpha = 1 + f + G^2$ qu'on rencontre dans la théorie de Born-Infeld.

a. Si la fonction d'action ne dépendait pas de $F_{\mu\nu}$, on aurait l'expression très simple : $\Lambda_{\mu\nu,\rho} = -1/3(g_{\mu\rho}\Lambda_\nu - g_{\nu\rho}\Lambda_\mu)$ pour la partie antisymétrique de la connexion affine.

b. Si la fonction d'action dépend de $F_{\mu\nu}$, ce qui constitue la généralisation la plus naturelle de la relativité générale, nous avons donné l'expression exacte des $\Omega_{\mu\nu,\rho}$ mais, pour développer les conséquences pratiques de la théorie, nous nous contenterons d'un certain degré d'approximation, négligeant les termes d'ordre supérieur au second (c'est-à-dire à $f^2_{\mu\nu}$).

---

[1] M.-A. TONNELAT, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 368 et 660.

Posons

$$\Lambda_{\mu\nu,\rho} = -\frac{1}{3}(g_{\mu\rho}\Lambda_\nu - g_{\nu\rho}\Lambda_\mu) + \Omega_{\mu\nu,\rho} \qquad (\Omega_\mu = \Omega^\rho_{\mu\rho} = 0),$$

$$\Gamma_{\mu\nu,\rho} = -\frac{1}{6}(g_{\mu\rho}\Gamma_\nu + g_{\nu\rho}\Lambda_\mu) + [\mu\nu,\,\rho] + \omega_{\mu\nu,\rho} \qquad (\omega_\mu = \omega^\rho_{\mu\rho})$$

pour les parties antisymétrique et symétrique de la connexion affine. En revenant à l'expression des tenseurs fondamentaux $G_{\mu\nu}$ et $F_{\mu\nu}$ dont dépend le lagrangien, on trouve

$$G_{\mu\nu} = \dot{G}_{\mu\nu} + \dot{D}_\rho\,\omega^\rho_{\mu\nu} - \frac{1}{2}(\dot{D}_\mu\omega_\nu + \dot{D}_\nu\omega_\mu) + \omega^\rho_{\mu\nu}\omega_\rho - \omega^\lambda_{\mu\rho}\omega^\rho_{\lambda\nu} - \frac{1}{4}\Omega^\lambda_{\mu\rho}\Omega^\rho_{\lambda\nu},$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{3}(\partial_\mu\Lambda_\nu - \partial_\nu\Lambda_\mu) - \frac{1}{2}(\partial_\mu\omega_\nu - \partial_\nu\omega_\mu) - \frac{1}{2}\dot{D}_\rho\Omega^\rho_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\Omega^\rho_{\mu\nu}\omega_\rho + \frac{1}{2}(\omega^\sigma_{\mu\rho}\Omega^\rho_{\sigma\nu} + \omega^\sigma_{\nu\rho}\Omega^\rho_{\mu\sigma}).$$

$\dot{G}_{\mu\nu}$ désignant le tenseur contracté d'Einstein, formé à partir des symboles de Riemann-Christoffel et $\dot{D}$ la dérivée covariante riemannienne faisant intervenir les mêmes symboles.

Calculons maintenant $G_{\mu\nu}$ et $F_{\mu\nu}$ en remplaçant les Ω et ω par leur valeur en fonction des champs et en nous bornant à une approximation du second ordre.

$$(1) \qquad G_{\mu\nu} - \frac{1}{2}g_{\mu\nu}G = \dot{G}_{\mu\nu} - \frac{1}{2}g_{\mu\nu}\dot{G} + T'_{\mu\nu}(f^2_{pq}).$$

L'expression $T'_{\mu\nu}$ qui représente l'influence du champ $f_{\mu\nu}$ sur le champ de gravitation est assez simple, mais n'a pas de sens physique immédiat. Elle est du second ordre, ce qui montre que la contribution apportée par le champ antisymétrique au champ de gravitation est entièrement négligeable au premier ordre d'approximation.

Le tenseur $F_{\mu\nu}$ a l'expression suivante :

$$(2) \qquad F_{\mu\nu} = \frac{1}{3}(\partial_\mu\Lambda_\nu - \partial_\nu\Lambda_\mu) + \frac{1}{3}(\partial_\mu s_\nu - \partial_\nu s_\mu) + \frac{1}{3}(\partial_\mu s_{\bar{\nu}} - \partial_\nu s_{\bar{\mu}})$$
$$+ \frac{1}{2}\dot{\Box} f_{\mu\nu} + \frac{1}{2}(f_\mu{}^\sigma\dot{G}_{\nu\sigma} - f_\nu{}^\sigma\dot{G}_{\mu\sigma}) - \frac{1}{2}f_\sigma{}^\rho\dot{G}^\sigma_{\mu\nu\rho}.$$

En général, $F_{\mu\nu}$ n'est donc pas un rotationnel et sa divergence obtenue par permutation circulaire n'est pas nulle, même au premier ordre d'approximation.

Considérons le cas particulier où, sans être nulle, la courbure $\dot{G}_{\mu\nu\sigma\rho}$ est celle d'un espace de De Sitter tel que

$$(3) \qquad \dot{G}_{\mu\nu\sigma\rho} = -\frac{\lambda}{3}(g_{\mu\sigma}g_{\nu\rho} - g_{\mu\rho}g_{\nu\sigma}) \qquad \left(\lambda = -\frac{3}{R^2} < 0\right)$$

et supposons que le champ $f_{\mu\nu}$ satisfasse aux équations de propagation

$$(4) \qquad \dot{\Box} f_{\mu\nu} = \dot{D}^\rho\dot{D}_\rho f_{\mu\nu} = k^2 f_{\mu\nu}.$$

Les termes non rotationnels de $F_{\mu\nu}$ se réduisent à

$$\sigma f_{\mu\nu} = \left(\frac{2\lambda}{3} + \frac{k^2}{2}\right) f_{\mu\nu}.$$

Si le lagrangien ne dépend que de F et de G, (2) prend une forme simple

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{3}(\partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu) + \sigma f_{\mu\nu}.$$

Si le lagrangien dépend de G, de F et de S, on peut toujours à l'instar de Schrödinger (2) choisir une combinaison linéaire appropriée

$$F'_{\mu\nu} = F_{\mu\nu} + \frac{1}{4} S_{\mu\nu}, \qquad S'_{\mu\nu} = S_{\mu\nu},$$

ce qui donne après calcul $F'_{\mu\nu} = (1/8)(\partial_\mu f'_\nu - \partial_\nu f'_\mu) + \sigma f'_{\mu\nu}$.

Ce tenseur a même forme que le $\underset{+}{\overline{\varphi}}_{\mu\nu}$ de Schrödinger, mais son expression, tirée d'une formule générale, est valable au troisième ordre près. D'autre part, elle se trouve vérifiée même s'il existe un champ de gravitation pourvu que la condition (3) soit réalisée. Son influence sur le champ électromagnétique se traduit par le terme en λ contenu dans σ et aussi dans k^2. A l'approximation admise, on peut admettre que $F'_{\mu\nu}$ et $f'_{\mu\nu}$ sont proportionnels et poser $F'_{\mu\nu} = \sigma p f'_{\mu\nu}$. On arrive ainsi aux équations du champ mésonique

(5) $$f''_{\mu\nu} = \partial_\mu f'_\nu - \partial_\nu f'_\mu \qquad \partial^\mu f''_{\mu\nu} = \mu^2 f'_\nu,$$

en posant

(6) $$\mu^2 = 8\sigma(p-1) = \left(\frac{16\lambda}{3} + 4k^2\right)(p-1) \quad (f''_{\mu\nu} = \mu^2 f_{\mu\nu}).$$

De (5) on tire facilement $\dot{\Box} f''_{\mu\nu} = [\mu^2 + (2\lambda/3)] f''_{\mu\nu}$, car $\dot{D}_{[\rho} f''_{\mu\nu]}$ est nul. On a donc

(7) $$k^2 = \mu^2 + \frac{2\lambda}{3},$$

de sorte que la condition (4) impose, par l'intermédiaire de (6) et de (7), une relation entre μ et λ.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'évaluation théorique du rapport des probabilités de capture nucléaire des électrons* L_I *et* K *de* Ar^{37}. Note de Mme **Pierrette Benoist** et M. **Maurice Jean**, présentée par M. Louis de Broglie.

La capture nucléaire des électrons L_I de l'argon a été mise en évidence récemment par B. Pontecorvo, D. H. W. Kirkwood et G. C. Hanna [1] grâce à la technique du compteur proportionnel. Le rapport des probabilités respectives de capture L_I et K a pu être estimé et une valeur de 8 à 9 % a été obtenue.

---

[2] Schrödinger, *Proc. of the Roy. Ir. Acad.*, 51 A 4, 1946, p. 46.

[1] *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 982[2].

En utilisant des considérations théoriques de R. E. Marshak (²), les auteurs précités ont calculé ce rapport qui a été trouvé égal à 6 %. Il leur semble toutefois que le désaccord pourrait être imputé aux difficultés expérimentales, en particulier à la soustraction du fond. Nous voudrions cependant attirer l'attention, à ce propos, sur les remarques suivantes.

Le rapport en question a pour expression

$$\rho = \frac{\text{probabilité de capture } L_I}{\text{probabilité de capture K}} = \frac{g^2_{L_I}(r)}{g^2_K(r)} \frac{(W_0 + mc^2 - \varepsilon_{L_I})^2}{(W_0 + mc^2 - \varepsilon_K)^2}, \tag{1}$$

où $g_{L_I}(r)$ et $g_K(r)$ sont les parties radiales des grandes composantes des fonctions de Dirac (évaluées pour r = Rayon nucléaire), W_0 est l'énergie de transition, mc^2 l'énergie au repos de l'électron, ε_{L_I} et ε_K les énergies de liaison des électrons planétaires.

On remarquera que le second terme du rapport ρ dans (1) est nécessairement supérieur à 1 et que par conséquent le rapport du carré des fonctions d'ondes représente une limite inférieure de ρ. Dans le cas particulier qui nous intéresse (Ar^{37}) il est possible de faire une évaluation très approximative de l'énergie de transition W_0 à l'aide de la période de désintégration. On en conclut que le second terme de (1) est certainement assez voisin de l'unité pour qu'on puisse admettre pour ρ l'expression

$$\rho = \frac{g^2_{L_I}(r)}{g^2_K(r)}.$$

Le numéro atomique de l'élément envisagé ($Z = 18$) est suffisamment faible pour que les corrections de relativité soient négligeables, de telle sorte qu'on peut avantageusement remplacer les fonctions de Dirac par les fonctions de Schrödinger correspondantes (évaluées pour $r = 0$) qui ont alors une forme particulièrement simple. Marshak tient compte des interactions du cortège en introduisant dans les fonctions hydrogénoïdes un Z effectif caractéristique de la couche électronique considérée et qu'on peut évaluer aisément par la règle de Slater (³). On a alors l'expression

$$\rho = \frac{1}{8}\left(\frac{Z^{\text{eff.}}_{L_I}}{Z^{\text{eff.}}_K}\right)^3$$

qui conduit à la valeur 6 % donnée par Pontecorvo.

Il convient cependant de souligner que les fonctions hydrogénoïdes avec Z effectif ne sont qu'une représentation très approximative du comportement des électrons d'un atome. Nous avons déjà indiqué qu'elles pouvaient conduire à des prévisions grossièrement erronées dans certains problèmes de désintégration électronique (création e), d'autant plus fausses qu'on s'intéresse à des

---

(²) *Phys. Rev.*, 61, 1942, p. 431.
(³) *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 51.

niveaux de plus grand nombre quantique principal. Nous avons proposé de les remplacer, quand l'approximation non relativiste est suffisante, par les fonctions de Hartree dont la forme numérique n'est pas ici un inconvénient (4). Elles ont été utilisées pour la capture d'électrons dans le cas du beryllium (5). Hartree a donné pour l'argon des fonctions d'ondes calculées avec le champ self-consistent de Fock-Hartree avec échange (6). Les effets de relativité étant négligeables nous pouvons utiliser ces fonctions dans le cas présent, et l'on a

$$\rho = \left(\frac{R_{L_1}^{\text{Hartree}}(0)}{R_K^{\text{Hartree}}(0)} \right)^2 = 8,1\,\%,$$

valeur qui entre, cette fois, parfaitement dans le cadre des estimations expérimentales. Si ces dernières se confirment, il semble qu'il y ait là une vérification intéressante de la validité des fonctions de Hartree au voisinage du noyau.

ÉLECTRICITÉ. — *Effets irréversibles des gaz sur la conductibilité électrique des couches métalliques très minces.* Note (*) de M. **Nicolas Mostovetch**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons déjà décrit les effets réversibles de l'adsorption de gaz sur la conductibilité électrique des dépôts métalliques minces (1). La présente publication concerne les variations irréversibles de la résistance des dépôts non recuits, sous l'action de gaz à pression supérieure à 10^{-4} mm Hg. Ces dépôts ont été faits dans un très bon vide sur des supports maintenus à température ambiante.

1° *Les dépôts métalliques, non recuits, exposés aux pressions supérieures à* 10^{-4} mm Hg, *de différents gaz* (*air*, N_2, O_2, H_2, CO_2 *et* He), *présentent une variation irréversible de résistance, en général une diminution qui est souvent de l'ordre de quelques puissances de* 10. La superposition des deux phénomènes de l'absorption réversible (1) des gaz par le dépôt et du changement dans l'arrangement des atomes (structure) sous l'action des gaz donne des courbes en cascades représentées sur les figures. On provoque cette transformation encore plus facilement par plusieurs entrées de gaz et repompages. Dans le cas des dépôts refroidis à basse température et exposés à une pression gazeuse, la résistance diminue encore plus nettement. *Dans toutes ces transformations, le*

---

(4) M. Jean, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 2064; *Théorie de la création e; Cycle de conférences sur Interactions entre le cortège et le noyau*, sous la direction de L. de Broglie (sous presse), 1949.

(5) P. Benoist, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 309.

(6) D. R. et W. Hartree, *Proc. Roy. Soc.*, **166**, 1938, p. 450.

(*) Séance du 8 juin 1949.

(1) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1702-1704.

coefficient de température, au début négatif, diminue en valeur absolue et devient voisin de zéro ou même positif.

La figure 1 se rapporte à un dépôt de Mo qui a été soumis d'abord à une pression de 10^{-2} mm Hg de H_2, puis repompé à 10^{-7} mm Hg et ensuite exposé à une pression de 10^{-3} mm Hg de O_2. La résistance du dépôt et son coefficient

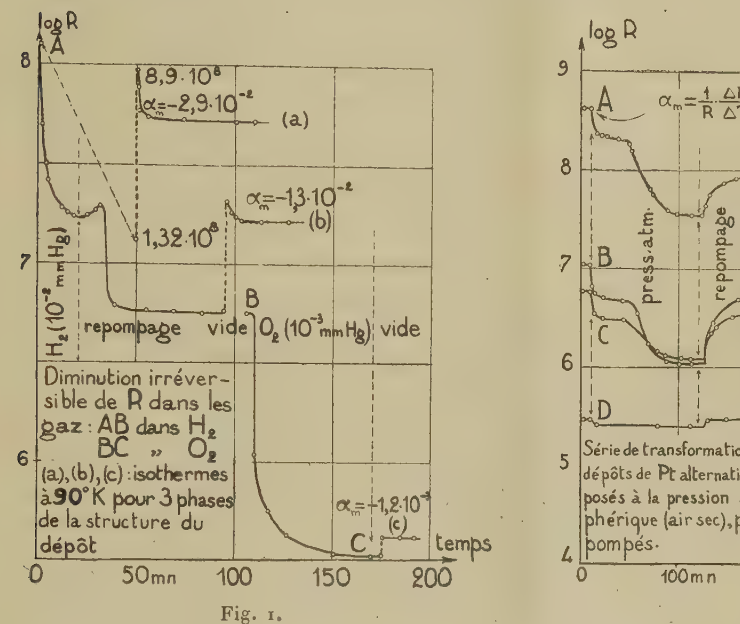


Fig. 1.

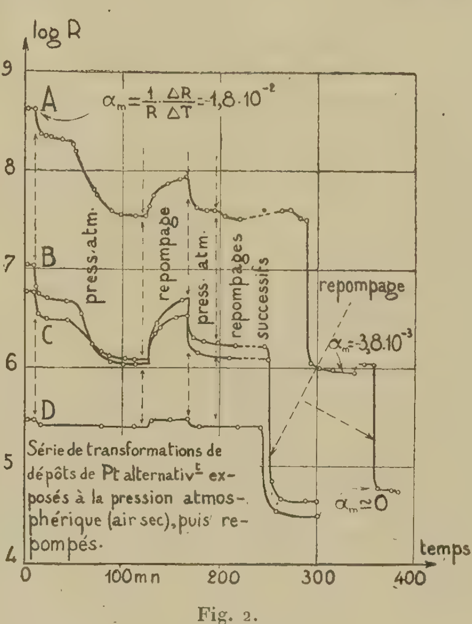


Fig. 2.

de température partent respectivement de $1,3.10^8\ \Omega$ et $-2,9.10^{-2}$ pour atteindre $3,3.10^3\ \Omega$ et $-1,2.10^{-3}$. Le pouvoir adsorbant de ce dépôt représenté par la diminution de R à la température de O_2 liquide (courbes *a*, *b*, *c*) diminue aussi pour devenir finalement négligeable.

Une autre série d'expériences est représentée par la figure 2; dans une ampoule nous avons disposé géométriquement de la même façon quatre supports semblables autour d'un filament d'évaporation. La même masse de Pt déposée sur chaque support nous a donné quatre valeurs différentes pour la résistance (distribution différente des atomes évaporés), valeurs qui se sont retrouvées presque égales après les transformations indiquées.

2° *Dans un très bon vide* (*environ* 10^{-7} mm Hg) *les dépôts frais refroidis à la température de l'air liquide et réchauffés à la température ambiante présentent une augmentation de leur résistance bien supérieure à celle obtenue par évolution spontanée à température ordinaire.* A ce phénomène se superpose, bien entendu, l'absorption réversible déjà signalée. Nous avons trouvé une variation irréversible de R pour tous les métaux étudiés et pour une atmosphère résiduelle dans l'ampoule sans O_2 et nous estimons que l'adsorption des gaz à basse température et la libération de ces gaz par échauffement à température ambiante changent

la structure des dépôts dans les parties les plus actives. Par vieillissement des dépôts ou refroidissements répétés, le phénomène disparaît et l'on ne trouve plus que la variation réversible.

Il est certain que les changements irréversibles de la résistance sont provoqués en premier lieu par une modification de la structure des dépôts, elle-même provoquée par les gaz qui communiquent aux dépôts durant les opérations décrites assez d'énergie pour détruire la structure initiale très fragile. Nous avons pu réaliser les mêmes transformations par un léger bombardement électronique des dépôts. Pour les dépôts d'or le phénomène de brusque diminution de la résistance se produit même pendant l'évaporation (apport d'énergie par les atomes de la vapeur).

Les phénomènes du 1° et du 2° sont intenses pour Au et Pt, moins forts pour Mo, et presque négligeables pour Ta et W; ces résultats suggèrent que ces couches minces sont d'autant plus proches d'une distribution uniforme d'atomes isolés que la mobilité de ces atomes est moins prononcée et que l'absorption n'intervient que lorsqu'il existe des agrégats polyatomiques.

HAUTES FRÉQUENCES. — *Observation de la résonance magnétique nucléaire sur un récepteur à super-réaction.* Note (*) de MM. **Pierre Grivet** et **Michel Soutif**, présentée par M. Jean Cabannes.

La possibilité d'observer la résonance magnétique nucléaire grâce à un récepteur à super-réaction a été signalée d'abord par A. Roberts (1) en 1947 et a été utilisée depuis, dans quelques travaux (2)(3). Nos expériences ont permis de préciser qu'il s'agit d'une méthode d'*induction nucléaire* dont la théorie peut être dérivée de celle de F. Bloch (4), en tenant compte du mécanisme particulier de la super-réaction.

Dispositif expérimental. — *a. Le récepteur à super-réaction* : le tube oscillateur est une penthode gland du type 954, montée en oscillateur Colpitts pour réduire à deux les connexions avec la bobine oscillatrice (diamètre 9^{mm}, 10 tours de fil au pas de 1^{mm}, coefficient de qualité 140). Le découpage de l'oscillation à basse fréquence est obtenu, soit par la relaxation propre du système, soit par un générateur basse fréquence extérieur, couplé à la grille de la 954; l'amplitude des oscillations est réglée par l'effet de la tension écran du tube, ce qui donne un accrochage très doux, favorable à l'obtention d'un bon rapport signal-bruit de fond.

(*) Séance du 30 mai 1949.

(1) *Rev. Scient. Instr.*, 18, 1947, p. 845.

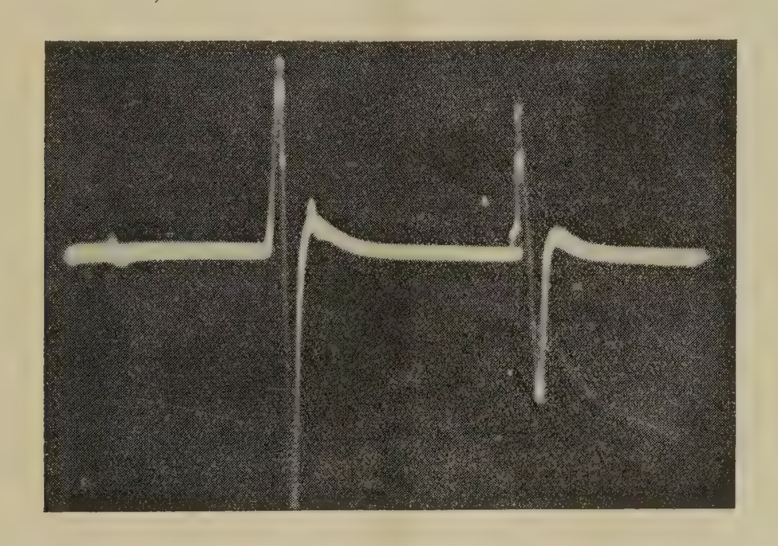
(2) Zimmerman et Williams, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 94.

(3) Zimmerman et Williams, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1885.

(4) *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.

La 954 est suivie d'un étage détecteur et d'un tube basse fréquence qui permet de pointer au casque la résonance. Mais pour une étude précise, la bobine oscillatrice est très faiblement couplée sous son blindage à une petite antenne qui, par l'intermédiaire d'un câble coaxial attaque un récepteur commercial suivi d'un oscillographe. Le montage est très soigneusement blindé.

b. L'électro-aimant a des pièces polaires de 15^cm de diamètre et peut fournir 15000 gauss avec l'entrefer de 4^cm utilisé dans toutes ces expériences. Les pièces polaires sont munies d'anneaux de compensation qui, conformément au calcul de Rose (5), permettent d'améliorer l'uniformité du champ polaire dans l'entrefer. Le parallélisme des faces est assuré avec un écart maximum de 1/100 de millimètre pour deux points pris aux extrémités opposées d'un diamètre. Au niveau de la bobine (dimension 10^mm environ) le défaut de parallélisme est ainsi d'environ : 1/50000 en valeur relative.



Le courant d'alimentation qui est de 20 ampères pour atteindre 4700 gauss, est fourni par une grosse batterie d'accumulateurs (80 volts, 500 AH). Environ 50 volts sont perdus dans les rhéostats de réglage, tandis qu'une batterie de 30 volts, de faible résistance interne tamponne l'électro-aimant. L'usage de cette batterie donne un gain de stabilité d'au moins 10. La constance du courant est vérifiée galvanométriquement par la méthode d'opposition. Dans ces conditions, le champ a été trouvé stable à environ 1/10 gauss pendant plusieurs heures, autour de la valeur 10000 gauss, soit 10^{-5} près.

Enfin, quelques tours de bandes de cuivre bobinées autour des pièces polaires et alimentées par un courant alternatif de 50 périodes, permettent de moduler avec une profondeur de quelques gauss le champ continu.

---

(5) Rose, *Phys. Rev.*, 53, 1938, p. 715.

Résultats. — Le seul noyau étudié jusqu'ici a été le proton, à des fréquences comprises entre 20 et 30 Mc sur les liquides suivants : H_2O pure, solutions paramagnétiques de concentration variée (figure : solution normale de $(NO_3)^3Fe$ à 30 Mc) et les solides $ClNH_4$, FNH_4. Les résultats ont bien confirmé la théorie sur la largeur des raies des solides et des liquides ([6]). En employant l'eau pure dont la raie présente une largeur naturelle négligeable, nous avons mesuré l'effet de l'inhomogénéité du champ, ce qui donne 1/50 000 en conformité avec les prévisions basées sur la mesure de l'entrefer.

Avec l'eau, le choix de la fréquence de découpage est indifférent entre 1000 et 20 000 cycles/sec.

Nous avons essayé la forme optima de l'onde de découpage donnée par la théorie radioélectrique ordinaire ([7]) ([8]), pour douer la super-réaction de la meilleure sensibilité; mais nous avons observé qu'elle était moins favorable dans le cas de la résonance magnétique : il faut en effet que la forme de l'oscillation de découpage permette à la bobine de vibrer avec suffisamment d'intensité en fin de cycle pour entretenir le mouvement des noyaux; le mode *linéaire* de la super-réaction n'est pas ici le plus sensible.

Nous avons fait varier également l'angle de l'axe de la bobine haute fréquence avec le champ continu et vérifié que l'imprécision du calage était de peu d'importance entre 90° et 60°, mais qu'au delà de 45° le signal s'annule rapidement (la figure de l'article de Roberts qui représente une bobine dont l'axe est couché sur le champ est donc inexacte).

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Emploi des rayons marginaux dans l'étude des dissymétries chez les lentilles électrostatiques.* Note (*) de MM. **François Bertein** et **Édouard Regenstreif**, présentée par M. Jean Cabannes.

Soit une lentille électrostatique de microscope électronique traversée par un faisceau de rayons issus d'un point de son axe Oz. Si la tension V de l'électrode centrale L est voisine de celle de la cathode source, ou plus négative qu'elle, les trajets des rayons présentent l'allure indiquée par la figure 1; à mesure que l'on s'éloigne de l'axe, on observe d'abord les rayons *usuels* compris entre AA′ et BB′, rayons assurant la formation d'images sur l'écran E (les plus extrêmes sont à éliminer si l'on veut éviter les aberrations correspondantes). On observe ensuite entre BB′ et CC′ des rayons dont le point d'impact sur E se déplace en sens inverse du cas normal lorsqu'on passe de B à C; leur

---

([6]) Bloembergen, Purcell et Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 1946, p. 679.

([7]) Bradley, *Electronics*, **21**, 1948, p. 96.

([8]) Hazeltine, Richman et Loughlin, *Electronics*, **21**, 1948, p. 99.

(*) Séance du 30 mai 1949.

parcours à l'intérieur de la lentille est plus sinueux. La théorie ([1]) fait prévoir enfin que les incidents plus écartés encore de l'axe présenteront davantage d'oscillations. En fait, ces derniers n'existent que dans une zone trop étroite pour être aisément observables, mais il est possible de mettre en évidence expérimentalement l'existence des rayons compris entre BB′ et CC′ [(zone hachurée sur la figure) (*voir* aussi ([2])]; ils sont responsables des aspects lumineux offerts par les clichés ci-joints (après agrandissement convenable), et dont nous allons donner une justification élémentaire.

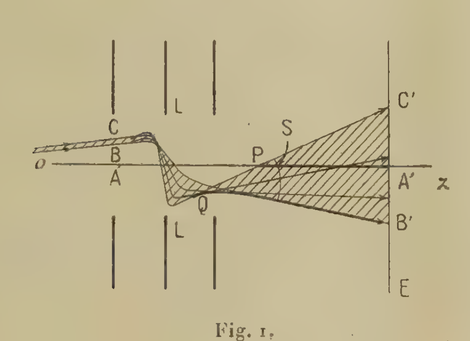
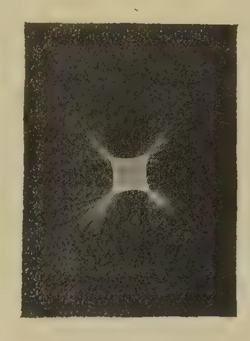


Fig. 1.


Fig. 2.

Les deux nappes de la caustique correspondant à BB′CC′ sont constituées par :

1° une portion de l'axe A′P;

2° une surface de révolution de méridienne B′Q.

Ce sont les intersections de ces deux nappes par le plan E qui s'y manifestent par une accumulation de *lumière* se superposant aux effets optiques (images etc.) dus aux rayons usuels AA′BB′; la surface d'onde correspondante S est de révolution.

En fait, les rayons envisagés passent assez près de L et avec une vitesse réduite de sorte que l'on doit s'attendre à ce qu'ils soient très sensibles à l'action des composantes de champ dues aux légères dissymétries de L.

Supposons tout d'abord que le champ présente un défaut de symétrie caractérisé par une variation en $\cos m\theta$ autour de Oz; cette symétrie d'ordre m se reporte sur la surface d'onde S dont l'équation prend ainsi la forme

$$z = F(r) + f_m(r)\cos m(\theta - \theta_0),$$

ou simplement en remplaçant $f_m(r)$ par une constante, car la région envisagée

---

([1]) Busch et Bruche, *Beiträge zur Elektronenoptik*, Leipzig, 1937.

([2]) G. Mollenstedt et F. Heise, *Physikalische Blätter*, 2, 1949, p. 82-83.

est suffisamment étroite :

$$z = F(r) + a_m \cos m(\theta - \theta_0).$$

Un raisonnement géométrique simple montre alors que les traces dans le plan E des familles de rayons s'appuyant sur une méridienne de S sont des droites D dont l'enveloppe H est une hypocycloïde centrée sur Oz : H est maintenant la trace sur E de la nappe centrale de la caustique, mise en évidence par une accumulation de lumière, trace confondue avec A′ dans le cas de symétrie de révolution (la nappe externe de la caustique étant en dehors des limites des clichés).

Si $m = 1$, H se réduit à un point comme dans le cas de révolution parfaite. Si $m = 2$, H présente quatre rebroussements; la figure 2 représente ce cas et met bien en évidence l'importance optique prépondérante des défauts d'ordre 2 chez les lentilles (ellipticité); les chances de les manifester ainsi à *l'état pur* sont en principe d'autant plus grandes que la zone BB′ CC′ reste plus loin de L (tension V de L assez négative); ces rayons sont alors pratiquement hors de la zone d'action des autres défauts ([3]). Si $m = 3$, H a trois rebroussements.

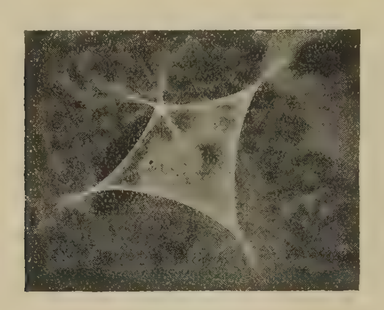


Fig. 3.

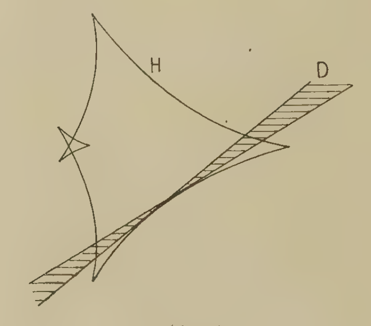


Fig. 4.

Dans le cas général, on observera la superposition d'effets d'ordre m d'autant plus nombreux que les rayons passent plus près de L : H est une courbe plus ou moins complexe présentant des points de rebroussements. La figure 3 représente des effets superposés d'ordre 2 et 3 ainsi qu'en témoigne la reconstitution mathématique (*fig.* 4), obtenue en prenant une contribution d'ordre 3 deux fois plus faible que celle d'ordre 2. Il est naturel de penser que l'examen de H en fonction de V est susceptible de fournir ainsi un procédé très sensible d'étude des défauts de symétrie des lentilles, étude dont l'intérêt est évident lorsqu'on recherche le pouvoir séparateur optimum de l'instrument.

([3]) F. Bertein, *Annales de Radioélectricité*, 2, 1947, p. 379-408.

SPECTROSCOPIE. — *Observation du spectre de l'hydrogène dans le proche infrarouge à l'aide d'un oculaire électronique.* Note de MM. **Georges Déjardin** et **René Falgon**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le dispositif utilisé, décrit sommairement dans une Note antérieure (1), est constitué par un convertisseur d'images du type le plus simple associé à un spectrographe à deux prismes dispersant le rayonnement de la région 7500-12000 Å sur une longueur d'environ 22^{mm}. La réplique visible du spectre infrarouge, apparaissant en vert sur l'écran luminescent, a été photographiée et ainsi agrandie dans un rapport voisin de 2,5. Nous avons examiné de cette manière le rayonnement de tubes à décharge parcourus par un courant lent et régulier d'hydrogène électrolytique commercial. Le contrôle de la circulation du gaz permettait de maintenir la pression à peu près constante au cours d'une pose de quelques heures.

En premier lieu, nous avons eu recours à la décharge alternative traversant, soit une lampe ordinaire de Chalonge et Lambrey, soit une lampe du grand modèle décrit par S. Vencov (2) et modifié par l'un d'entre nous (3). Celle-ci comporte un tube axial de silice fondue (diamètre, 7^{mm}; longueur, 70^{cm}) refroidi énergiquement; elle est alimentée par un transformateur 5000 V/220 V de 25 kVA, dans le circuit primaire duquel on introduit une self-inductance variable. L'intensité de la décharge était réglée à 200 mA pour le tube de Chalonge et à 625 mA (intensité du courant primaire, 18 A) pour la lampe de grande puissance. On observe dans ces conditions, sans fond continu appréciable, le *spectre moléculaire* de l'hydrogène, dont l'intensité croît lorsque la pression s'abaisse de 3^{mm} à un peu moins de 1^{mm} de mercure.

Entre 7400 et 10140 Å, nous avons relevé sur les clichés une cinquantaine de radiations assez bien définies correspondant exactement aux raies ou groupes de raies relativement intenses figurant dans les tables de H. G. Gale, G. S. Monk et K. O. Lee (4) et de A. H. Poetker (5). Les radiations les plus fortes sont voisines de 7460, 7530, 7597, 7652, 7690, 8273, 8350, 8520-8545, 8665, 8795, 8890 et 9160 Å. L'affaiblissement général du spectre secondaire dans la région des grandes longueurs d'onde, au delà de 9200 Å, ne semble pas résulter uniquement de la chute de sensibilité du récepteur. Les impuretés présentes se manifestent par des radiations supplémentaires d'intensité variable

(1) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1417-1419.

(2) *Revue d'Optique*, **14**, 1935, p. 372-374.

(3) *Journ. de Phys.*, S. VII, **9**, 1938, p. 113 S.

(4) *Astroph. Journ.*, **67**, 1928, p. 89-113.

(5) *Phys. Rev.*, **30**, 1927, p. 418-428.

parmi lesquelles on identifie aisément les trois raies OI (multiplets non résolus) voisines de 7773, 8446 et 9265 Å, qui sont généralement assez intenses pour servir de repères. Cette analyse met en évidence, compte tenu de la faible dipersion, l'excellente définition obtenue avec l'oculaire électronique.

L'introduction d'un condensateur (0,2 μF) en parallèle avec la lampe, dont le circuit comporte alors un éclateur réglable, entraîne, aux pressions les plus élevées (3 à 4^{mm}), l'affaiblissement *considérable* du spectre secondaire et, en général, l'exaltation des radiations étrangères qui comprennent vraisemblablement, en dehors de celles qui viennent d'être mentionnées, d'autres raies OI et des raies NI et CI. De plus, lorsque la puissance mise en jeu est suffisante (lampe de grandes dimensions, éclateur réglé à l'écartement maximum compatible avec le passage de la décharge, intensité du courant primaire : 25 A), la *série de Paschen* de l'atome d'hydrogène apparaît sur les spectrogrammes. La raie P_γ (10938 Å), située dans une région où la sensibilité est médiocre, est enregistrée assez faiblement. Mais les raies P_δ (10049 Å) et P_ε (9546 Å) sont intenses et élargies. La raie P_ζ (9229 Å), dont la présence ne semble pas douteuse, est partiellement masquée par le triplet OI voisin (9265 Å). On observe, en outre, dans toute la région la plus réfrangible, un *spectre continu* s'étendant jusqu'au voisinage des dernières raies atomiques observables (P_ζ ou P_ε). Les raies P_γ, P_δ et P_ε, très élargies, et le spectre continu, sont particulièrement intenses sur un spectrogramme correspondant à un courant d'hydrogène saturé de vapeur d'eau et à une pression voisine de 4^{mm}. Dans ces conditions, les trois principales raies OI et d'autres raies beaucoup plus faibles dues aux impuretés, se détachent seules sur le spectre continu, à l'exclusion de de toute raie du spectre secondaire. Il s'agit évidemment du spectre continu lié à la série de Paschen, déjà observé par D. Chalonge ([6]) jusqu'à 9000 Å environ. On sait que l'extension de ce spectre vers les grandes longueurs d'onde, au delà de la limite de la série (8204 Å) doit être attribuée, ainsi que l'élargissement des raies, à l'intervention du champ interatomique.

Les raies P_γ, P_δ et P_ε se manifestent aussi, avec la lampe de grande puissance, dans les spectres de la décharge non condensée et de la décharge condensée à faible pression (1^{mm}). Mais elles sont alors plus faibles et plus fines, bien que l'intensité et l'aspect des deux dernières puissent être influencés par des groupes de raies moléculaires signalés par Poetker vers 10050 et 9560 Å. Sur nos clichés, l'intensité anormale et la légère dissymétrie de la radiation identifiée avec P_ε s'expliquent par la présence de plusieurs raies de longueur d'onde un peu plus grande.

([6]) *Thèse de Doctorat*, Paris, 1933.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence d'une couche mince adsorbée sur l'énergie d'adhésion solide-liquide.* Note (*) de MM. **René Bernard** et **Jean Hirtz**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'évolution avec le temps de l'angle d'équilibre solide-liquide n'a guère retenu l'attention des expérimentateurs ([1]), ([2]), ([3]), ([4]).

Dans le but de combler cette lacune, nous avons recherché des systèmes à évolution lente. Le liquide choisi (phosphate de tricrésyl) possède une tension de vapeur très faible (2.10^{-7} à 25°), si bien que les mesures peuvent être poursuivies pendant des semaines sur une même goutte.

Les échantillons sont placés dans une cellule d'observation étanche où règne une atmosphère contrôlée (azote, air sec, etc.). A l'intérieur de la cellule des gouttes du liquide sont déposées lentement grâce à un capillaire. Elle ont un diamètre inférieur au 1/10 de millimètre. Un micromètre oculaire à vis permet de déterminer avec précision leur hauteur et le diamètre de leur base. On en déduit l'angle de raccordement.

L'angle de raccordement décroît d'abord vite, puis lentement, jusqu'à atteindre une valeur stable. Cette évolution dont l'amplitude est comprise entre quelques degrés et plusieurs dizaines de degrés, peut se prolonger pendant des semaines.

Tableau I.

Temps écoulé après dépôt de la goutte.	Angles mesurés sur		
	Spath.	Cuivre.	Quartz.
3 minutes	58° 50′	37° 25′	38° 0′
1 jour	28 25	31 45	31 50
2 jours	27 30	30 35	30 25
3 »	26 55	29 25	–
6 »	26 20	27 15	27 45
10 »	–	–	26 10
13 »	–	–	25 45
14 »	25 45	24 0	–
15 »	–	–	25 15
20 »	–	23 35	25 05

La désorption progressive d'un film recouvrant initialement la surface du solide permet d'interpréter la décroissance avec le temps de l'angle de raccordement et l'augmentation d'énergie d'adhésion qu'elle traduit.

(*) Séance du 16 mai 1949.

([1]) E. Kneen et W. W. Benton, *J. Phys. Chem.*, 41, 1937, p. 1195 à 1203.

([2]) F. E. Bartell et P. H. Cardwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, fasc. 2, 1942, p. 1530.

([3]) F. E. Bartell et P. H. Cardwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, fasc. 2, 1642, p. 1641.

([4]) F. E. Bartell et Ev. Merill, *J. Phys. Chem.*, 36, 1932, p. 1178.

Pour illustrer ce mécanisme, nous avons procédé aux expériences suivantes :

a. La surface solide est soumise à des traitements tendant à éliminer progressivement la couche adsorbée initiale (essentiellement constituée par de l'eau) : séchage en présence de P_2O_5 ; séchage sous vide en présence de P_2O_5 ; étuvage sous vide à 550°.

Ces traitements ont pour conséquence immédiate : une augmentation de l'énergie d'adhésion ; une réduction de l'amplitude de l'évolution ultérieure. Dans le dernier essai où la surface a été pratiquement débarrassée de toute contamination, l'angle obtenu n'évolue plus et présente la valeur minima (adhésion maxima).

b. En maintenant sous vide élevé un échantillon en présence de phosphate de tricrésyle, il a été possible de déposer à sa surface un film d'épaisseur croissante et de constater ainsi : que l'énergie d'adhésion décroît lorsque l'épaisseur du film de phosphate de tricrésyle augmente ; que toute évolution disparaît dès que la couche adsorbée a atteint une certaine épaisseur.

c. Un échantillon de quartz préalablement lavé à l'eau distillée et séché modérément conserve à sa surface un film d'eau adsorbée. En le plaçant dans le vide en présence de phosphate de tricrésyle, on provoque une substitution progressive de l'eau par les molécules de phosphate de tricrésyle.

Tableau II.

Temps écoulé après le dépôt de la goutte.	Quartz séché sur $CaCl_2$.	Quartz saturé sous vide à 100° C.
3 minutes	33° 25′	26° 35′
1 jour	27 0	26 15
2 jours	26 25	–
3 »	–	26 15
4 »	24 50	26 10
5 »	–	26 20
11 »	23 20	26 25
18 »	22 40	–
23 »	21 0	–

Avec le quartz saturé sous vide à 100°, l'angle est devenu parfaitement stable, mais reste supérieur à la valeur limite obtenue sur un quartz préalablement étuvé à 550°, ce qui démontrerait que la couche adsorbée, bien qu'elle soit en équilibre avec la goutte contient encore des molécules d'eau qui réduisent l'énergie d'adhésion.

Ces quelques exemples démontrent que l'angle de raccordement entre une goutte et la surface sous-jacente dépend essentiellement de la composition instantanée d'une couche mince adsorbée à la surface du solide. L'évolution avec le temps de l'angle de raccordement est une conséquence directe d'un échange moléculaire entre la goutte et le film adsorbé.

Lorsque l'équilibre est atteint, l'angle de raccordement reste stable, mais il traduit alors l'énergie d'adhésion entre le liquide et le film adsorbé et ne représente en rien l'énergie d'adhésion liquide-solide.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le spectre infrarouge de certains amides deuterés sur l'azote.* Note (*) de M. **Henri Lenormant**, présentée par M. Pierre Jolibois.

La substitution plus ou moins complète de l'hydrogène d'un produit organique par du deuterium, apporte au spectre I. R. de celui-ci d'importantes modifications qui aident à l'interprétation des bandes observées. En effet toutes les vibrations qui intéressent les atomes légers ainsi substitués subissent un déplacement voisin de $1/\sqrt{2}$, plus exactement $1/1,33$.

Il est facile de remplacer certains hydrogènes des amides par l'isotope lourd; ces corps ont des hydrogènes actifs qui s'échangent par simple dissolution dans l'eau lourde. Il s'agit en principe des hydrogènes fixés à l'azote.

Nous avons étudié comparativement les produits suivants dont voici les bandes en microns.

Acétamide. — **2,984 FF**; **3,132 FF**; 3,40 f; 3,47 f; **6,00 FF**; **6,10 F**; 6,80 m; 7,10 aF; **8,63 M**; 9,50 m; 9,90 m.

Acétamide lourd. — 3,40 m; 3,47 m; **3,95 F**; **4,13 F**; **6,10 FF**; **6,20 F**; 7,05 aF; 7,20 m; 9,50 m; **9,60 M**; 9,80 m.

N-éthylacétamide. — **3,024 F**; 3,22 aF; 3,352 F; 3,393 aF; 3,466 aF; **6,00 FF**; **6,37 FF**; 6,80 M; 7,20 M; 7,62-7,90 aF; 8,63 M; 8,88 f; 9,23 f; 9,56 m; 9,89 M; 10,60 M; 11,20 f.

N-éthylacétamide lourd. — 3,352 aF; 3,398 aF; 3,466 M; **4,03 F**; **4,15 aF**; **6,00 FF**; **6,70 FF**; 6,80 M; 7,20 M; 7,62 aF; 8,77 m; 9,56 m; **9,70 aF**; 9,89 M; 10,60 m; 11,32 f.

N-éthylbenzamide. — **3,00 F**; **3,245 aF**; 3,34 aF; 3,38 aF; 3,45 M; 6,00 m; 6,37 FF; 6,65 m; 6,90 m; 7,30 m; 7,57 FF; 7,90 F; 8,25 m; 8,65 F; 9,20 M; 9,56 m; 10,00 f; 10,20 f; 10,70 m; 11,08 f; 11,45 F.

N-éthylbenzamide lourd. — 3,24 m; 3,34 aF; 3,38 aF; 3,45 M; **4,00 F**; **4,12 aF**; 6,00 m; 6,65 m; **6,85 FF**; 7,25 M; 7,60 aF; 8,26 m; 8,65 M; 9,15 m; 9,56 m; **10,10 M**; 10,70 f; 11,45 F.

Caprolactame. — **3,024 f**; **3,12 F**; **3,244 aF**; 3,358 aF; 3,457 M; 6,00 FF; 6,81-6,94 aF; 7,30 m; 7,46 m; 7,90 M; 8,26 M; 8,82 M; 9,21 m; 10,10 M; 10,40 m; 11,45 f.

Caprolactame (deutérée à 40 % environ). — **3,024 f**; **3,12 M**; **3,244 M**; 3,398 F; 3,48 aF; **4,04 aF**; **4,12 aF**; 6,00 FF; 6,87 M; 7,30 m; 7,50 f; 7,90-8,00 M; 8,3-8,4 M; 8,85 m; 9,10 M; 9,56 f; **10,00 M**; 10,20 M; 10,40 m; 11,20 M.

Dans l'ensemble la deuteration sur l'azote apporte les perturbations suivantes :

1° *Dans tous les cas* les bandes situées entre $2^{\mu},9$ et $3^{\mu},25$ disparaissent et sont

(*) Séance du 8 juin 1949.

remplacées par deux bandes vers $4^{\mu},00$ et $4^{\mu},12$. En fréquence le déplacement est voisin de 1/1,33.

2° *Dans le cas des amides non substitués* (acétamide). — Il n'y a pas de changements importants dans la région de $6^{\mu},00$, seulement un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde. Il n'apparaît pas de bandes nouvelles vers $8^{\mu},60$, ce qui indique qu'aucune des composantes observées vers $6^{\mu},00$ n'est due à $\delta(NH_2)$.

Une nouvelle bande survient à $9^{\mu},60$ qui va de pair avec la disparition de la bande $8^{\mu},63$.

3° *Dans le cas des amides monosubstitués.* — La bande $6^{\mu},40$ est déplacée jusqu'à 6,70-6,85. Le déplacement est trop faible (1/1,05) pour que la bande soit attribuée à $\delta(NH)$.

Il apparaît en outre, comme dans le cas de l'acétamide, une bande nouvelle entre 9,60 et $10^{\mu},10$, trop éloignée pour que l'on puisse l'identifier avec un $\delta(ND)$, la fréquence normale $\delta(NH)$ étant à $1560^{cm^{-1}}$ ($6^{\mu},40$). Le rapport de fréquence est 1/1,55. Il faut noter d'ailleurs que cette bande existe également dans le cas de la caprolactame lourde dont l'homologue hydrogéné n'a pas de bande à $6^{\mu},40$.

Il n'est pas possible de donner actuellement une interprétation satisfaisante de la bande en question.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Contribution à l'étude des réactions à ordre double.* Note de Mlle **Marie-Louise Josien**, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours d'une étude cinétique de la décomposition de l'acétaldéhyde, M. M. Letort a été amené à distinguer deux ordres de réaction : l'ordre en fonction du temps n et l'ordre en fonction des conditions initiales n_0 (1). Nous avons appliqué récemment la méthode graphique de M. Letort à l'étude de la décomposition de l'acide hypoiodeux dans les solutions argentiques d'iode, dans le cas de l'acétate(2) et dans le cas du sulfate d'argent(3). Nous avons pu montrer que pour des mélanges de composition $\alpha I_2 + \beta RAg$, R radical acide, cette réaction présentait, elle ausi, un ordre double $n_0 = 3$, $n = 2$. Par contre, pour des mélanges suffisamment acidulés $\alpha I_2 + \beta RAg + \gamma RH$, la réaction de décomposition de l'acide hypoiodeux est à ordre unique.

Dans son essai d'interprétation de l'existence d'un ordre double, M. Letort, dans le cas de l'acétaldéhyde, a été conduit à émettre l'hypothèse que les produits finaux de la réaction, à savoir CH_4 et CO modifiaient la vitesse de la

(1) Letort, *Journ. Chim. phys.*, 34, 1937, p. 206.

(2) Josien, *Bull. Soc. Chim. France*, 5e série, 1948, 15, p. 301; *ibid.*, p. 493; *ibid.*, 814; 5e série, 16, 1949 (sous presse).

(3) Josien et Williams, *Bull. Soc. Chim. France*, 5e série, 16, 1949 (sous presse).

réaction. L'étude de mélanges artificiels d'acétaldéhyde et de produits de décomposition lui permettait de conclure : « avec l'approximation à laquelle nous sommes limités dans l'état actuel des choses, l'étude quantitative de ce phénomène fournit une explication satisfaisante de l'ordre double que nous avons constaté pour cette réaction » ([4]).

Dans le cas de la décomposition de l'acide hypoiodeux, nous nous étions bornée jusqu'à maintenant à émettre l'hypothèse d'une influence de l'acidification progressive provenant de l'apparition d'acide iodique, acide fort, dans le milieu. Nos premiers travaux avaient été effectués à un moment où nous ne disposions pas d'électrodes de verre pour la mesure du pH. Cette circonstance, jointe aux propriétés oxydantes et à l'instabilité de nos mélanges nous avaient obligée à ajourner l'étude de cet aspect du problème. Nous venons d'entreprendre cette étude dont les détails paraîtront ailleurs. Les résultats déjà acquis sont les suivants :

1° *Les solutions argentiques d'iode franchement acides, à ordre unique* $n_0 = n = 2$ *sont des solutions dont le* pH *est stable.* Par exemple, les deux mélanges $[0,00071\, I_2 + 0,00019\, CH_3COOAg + 0,60\, CH_3COOH]$ et $[0,00076\, I_2 + 0,00020\, CH_3COOAg + 0,32\, CH_3COOH]$ correspondent respectivement aux valeurs 2,55 et 2,7 du pH.

2° *Les mélanges à ordre double* $n_0 = 3$, $n = 2$ *pour lesquels* $\gamma = 0$ *présentent au contraire un* pH *décroissant.* Par exemple, les deux mélanges $[0,00082\, I_2 + 0,00215\, CH_3COOAg]$ et $[0,00081\, I_2 + 0,00104\, SO_4Ag_2]$ ont varié en 15 minutes pour le premier de pH 4,8 à pH 4,55 et pour le second de pH 3,3 à pH 3,05.

3° *Si l'on maintient artificiellement fixe le* pH *par addition d'un mélange tampon à la solution étudiée, par exemple acétate de sodium et acide acétique, on observe de nouveau uue réaction à ordre unique; pour un* pH *convenable l'ordre unique est* 3. C'est celui que nous avons trouvé en particulier en bloquant à pH 4,8, une série de courbes $\alpha I_2 + \beta CH_3COOAg$ tamponnées par un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium.

Conclusions. — Ces résultats expérimentaux confirment l'intérêt de la notion d'ordre double. En effet, dans notre cas particulier, malgré un ordre en fonction du temps constant quelle que soit la valeur de γ, nous avions pu trouver que le mécanisme de la réaction était cependant différent en milieu franchement acide pour lequel $n = n_0 = 2$ et en milieu voisin de la neutralité $n_0 = 3$, $n = 2$.

Ils confirment aussi le bien-fondé de l'hypothèse de M. Letort : ce sont bien les produits de la réaction qui provoquent l'apparition d'un ordre en fonction du temps distinct de l'ordre à l'origine.

([4]) LETORT, *Journ. Chim. phys.*, 34, 1937, p. 319.

Enfin, dans le cas de la décomposition de l'acide hypoiodeux, la notion d'ordre à l'origine se trouve expérimentalement confirmée puisque la valeur de l'ordre à l'origine peut être maintenue tout le long de la réaction par simple blocage du pH, annulant ainsi l'influence perturbatrice de l'acide iodique.

Notons enfin qu'il n'est pas toujours possible de corriger expérimentalement l'influence des produits de la réaction; dans ce cas, il n'est d'autre ressource que d'appliquer la méthode des ordres doubles pour étudier la réaction à l'état pur.

PHOTOCHIMIE. — *Transfert d'énergie entre l'azote et le mercure.* Note de M. **André Finkelstein**, présentée par M. Paul Pascal.

On sait qu'une partie de l'azote libéré par décomposition thermique de l'azoture d'argent est de l'azote *actif* qui revient à son état stable en émettant dans l'ultraviolet. On peut déceler et mesurer ce rayonnement à l'aide d'un photocompteur à iodure de cuivre.

L'étude de cette réaction, ainsi que la détermination du spectre de l'émission ont été effectuées par R. Audubert [1] qui a constaté d'autre part que l'intensité du rayonnement était particulièrement accrue en présence d'atomes de mercure.

En étudiant la cinétique de cette thermolyse, j'ai observé que la vitesse de la réaction n'était pas modifiée par le mercure. Le fait cependant que la présence de cette vapeur augmente considérablement l'émission globale ultraviolette observée (environ le double de l'émission obtenue en l'absence de mercure) permet de supposer qu'un mécanisme de transfert doit intervenir entre l'azote actif et les atomes de mercure. Il était donc intéressant de déterminer le spectre de l'émission en présence de ce métal.

En supprimant la vapeur de mercure par condensation dans des pièges à air liquide, j'ai d'abord retrouvé les bandes d'émission de la molécule d'azote actif, déterminées antérieurement par R. Audubert [1]. Par contre, en présence de mercure, la raie 2537 Å apparaît avec une très grande intensité, supérieure de quatre à cinq fois environ à celle de la plus intense des bandes caractéristiques de l'azote actif (2400 Å). En outre, aucune modification ne se produit, ni dans la répartition, ni dans l'intensité des bandes de l'azote; en fait, les spectres du mercure et de l'azote s'additionnent.

Il n'est pas aisé de préciser le mécanisme d'un tel phénomène. Il est tout d'abord difficile d'invoquer un processus purement chimique entre l'azote actif ou l'azoture d'argent et le mercure, avec formation, par exemple, d'azoture de mercure; s'il en était ainsi, en effet, les atomes de mercure agiraient par rupture des chaînes mises en évidence par ailleurs dans la thermolyse de cette

---

(1) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 133.

substance (²). Dans ces conditions, l'action du mercure ne devrait s'accompagner d'aucune augmentation de l'intensité globale du rayonnement, ce qui est contraire aux faits expérimentaux.

L'hypothèse d'un transfert dans le domaine ultraviolet observé expérimentalement à l'aide du photocompteur à iodure de cuivre (de 1900 à 2700 Å) est également exclue, car elle ne peut pas non plus expliquer l'accroissement de l'intensité du rayonnement.

Mais on sait que les calculs de Victor Henri (³) attribuent au groupement N_3 une énergie de 250 k cal, correspondant aux bandes de l'azote comprises entre 900 et 1350 Å. Le transfert s'effectuerait alors entre des molécules d'azote excitées à ces niveaux élevés et des atomes de mercure, selon, par exemple, les schémas suivants :

$$N_2^{**} + Hg \rightarrow N_2^{*} + Hg^{*},$$
$$N_2^{*} \rightarrow N_2 + h\nu,$$
$$Hg^{*} \rightarrow Hg + h\nu'.$$

On voit ainsi que, conformément à ce schéma, une seule molécule d'azote actif peut donner naissance à deux photons tombant dans le domaine ultraviolet observé.

RADIOCHIMIE. — *Radiomicrosynthèse d'isomérie. Cas de l'action du radiobrome sur le benzène et le naphtalène. Relation avec l'indice de valence libre.* Note de M. **Serge May**, Mme **Monique Roux** et MM. **Buu-Hoi** et **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que sous l'influence de l'effet Szilard d'isomérie toute molécule contenant du radiobrome 80 expulse ce brome, probablement sous forme d'un ion positif accéléré. Celui-ci se comporte comme un réactif bromurant très énergique, au point de réagir sur le tétrabromure de carbone (¹).

Pour soumettre une substance à ce réactif bromurant, il suffit de mélanger cette substance avec du bromure d'éthyle préparé à l'aide de ce radiobrome. La période du brome de ce bromure d'éthyle est alors de 4 heures 50 minutes, alors que le brome isomère expulsé possède la période 18 minutes. Les substances bromées par ce réactif émettent donc un rayonnement de période 18 minutes, ce qui permet de les doser très aisément.

Nous avons soumis au dit réactif un mélange de benzène et de naphtalène.

Mode opératoire. — On mélange benzène, naphtalène et bromure d'éthyle

---

(²) R. Audubert, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 1939, p. 197.

(³) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 67.

(¹) A ce sujet on pourra voir : P. Daudel, R. Daudel, S. May, R. Muxart et O. Chalvet, *J. de Chimie physique*, 45, 1948, p. 182.

radioactif. Après quelques minutes de contact on élimine le bromure d'éthyle par distillation.

On ajoute les entraîneurs (bromobenzène et bromonaphtalène), puis on sépare les différents constituants du mélange. On mesure ensuite l'activité de chacun des deux produits bromés, préalablement lavés avec le plus grand soin pour éliminer le brome isomère non fixé.

On a utilisé, en fait, un mélange contenant 5^{mol} de benzène pour une de naphtalène. Cependant l'activité spécifique du bromonaphtalène a été trouvée deux fois plus forte que celle du bromobenzène.

Résultat. — Si l'on tient compte du nombre relatif des atomes d'hydrogène portés par le benzène d'une part et le naphtalène de l'autre, on s'aperçoit que les hydrogènes naphtaléniques ont, en moyenne, fixé le brome avec une probabilité P fois plus grande que les hydrogènes benzéniques avec :

$$P = 2 \times 5 \times \frac{6}{8} \# 7.$$

Ce résultat est en excellent accord avec le fait que les indices de valence libre des sommets naphtaléniques sont plus élevés que ceux du benzène, comme l'ont montré pour la première fois R. Daudel et A. Pullman (²), ce qui a été depuis confirmé par divers auteurs (³).

Ces faits sont d'ailleurs en accord avec ce que l'on sait de la réactivité en général du benzène et du napthalène vis-à-vis de réactifs variés.

L'étude est poursuivie sur différents corps aromatiques.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation et les propriétés du polyhexaméthylène dihydroxy $\alpha\alpha'$-adipamide.* Note de M. **Gérard Beauvalet**, présentée par M. Louis Hackspill.

De nombreux travaux (¹) ont montré le rôle prépondérant joué par les liaisons hydrogène dans les hauts polymères susceptibles de développer de telles interactions entre leurs chaînes macromoléculaires. C'est le cas notamment pour les polyamides, la cellulose, les alcools polyvinyliques.

Le polyhexaméthylène dihydroxy $\alpha\alpha'$-adipamide (²) présente l'intérêt de pouvoir mettre en jeu des interactions hydrogène entre groupes CO et NH d'une part et entre groupes hydroxyles d'autre part appartenant à des chaînes voisines.

(²) *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 599.

(³) Coulson, Longuet-Higgins, *Revue Scientifique*, 85, 1947, p. 929; Moffitt, *Trans. Far. Soc.*, 45, 1949, p. 373.

(¹) R. Ælion et G. Champetier, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 346; W. O. Baker, *Advancing fronts in chemistry*. Vol. I. High polymers. Reinhold, 1945.

(²) B. F. numéro prov. 570.511 (8 avril 1949).

Ce polymère a été préparé par polycondensation de l'hexaméthylène diamine avec l'acide $\alpha\alpha'$-dihydroxyadipique.

Le dichlorure de l'acide adipique traité pas le brome donne l'acide $\alpha\alpha'$-dibromoadipique [3] qui, sous l'action de la soude à l'ébullition, fournit l'acide $\alpha\alpha'$-dihydroxyadipique, isolable sous forme de son sel de cuivre. Après action de l'hydrogène sulfuré pour libérer l'acide, filtration et séchage, l'acide, dissous dans le dioxane, cristallise par addition de chloroforme F : 146°,5.

Les solutions, dans le méthanol, de la diamine et du diacide mélangées en proportions équimoléculaires, laissent déposer le sel d'ammonium cristallisé F : 158-162°.

Chauffé en atmosphère inerte à 195-200°, ce sel d'ammonium subit une réaction de polycondensation avec départ d'eau et donne le polyamide hydroxylé, ainsi qu'il ressort de l'examen des spectres d'absorption infrarouge qui mettent en évidence des bandes OH ($3\,\mu$).

Dans la réaction de polycondensation de l'hexaméthylène diamine avec l'acide dihydroxyadipique, *les fonctions amines primaires apparaissent donc beaucoup plus réactives que les fonctions alcooliques.*

Il convient toutefois de noter que le dégagement d'eau mesuré au cours de la réaction de polycondensation est supérieur à celui que l'on devrait théoriquement attendre de la simple formation de macromolécules linéaires et atteint 115 % de la quantité prévue. Cet excès d'eau formée doit être attribué à la réaction secondaire des oxhydriles qui, par déshydratation mutuelle, donnent naissance à des liaisons pontales entre les chaînes de polyamides. La détermination de la masse macromoléculaire du polymère par mesure de pression osmotique dans le *m*-crésol ($\overline{M}_n = 20\,000 \pm 1\,000$) et le dosage des groupes terminaux des chaînes polyamidiques montrent que l'on a affaire à des chaînes formées d'environ 35 motifs monomères réunies en moyenne par 1,1 liaison pontale étheroxyde.

Cette réticulation, quoique peu importante, donne au haut polymère, conjointement avec le double système de liaison hydrogène, des propriétés mécaniques élevées. Elle s'accroît par chauffage prolongé, tandis que la substance devient de moins en moins soluble dans le *m*-crésol et de nombreux solvants organiques, que le point de fusion s'élève et que la sensibilité à l'eau et l'élasticité diminuent. On aboutit finalement à un produit présentant tous les caractères d'un polymère à réseau tridimensionnel, notamment une dureté élevée.

Le polyhexaméthylène dihydroxy $\alpha\alpha'$-adipamide, dont la structure et les propriétés initiales sont comparables à celles des polyamides non hydroxylés, se comporte donc finalement comme un composé macromoléculaire thermodurcissable.

---

[3] E. R. Buckman, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2696.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation d'anhydride chromique à* 520° C *par oxydation d'oxyde de chrome déposé sur alumine.* Note de MM. **Jean Givaudon**, **Ernest Nagelstein** et **Robert Leygonie**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Au cours d'expériences dans lesquelles un catalyseur, formé d'oxyde de chrome sur alumine, est envoyé dans une zone de réaction réductrice, puis dans une zone de régénération oxydante, et ainsi de suite, alternativement, nous avons constaté des phénomènes thermiques et une production d'eau qui ne nous ont paru explicables que par une modification de la structure chimique de ce catalyseur pendant les traitements précités.

Comme l'interprétation proposée repose principalement sur la formation d'anhydride chromique en atmosphère d'air à 520° C, c'est-à-dire dans des conditions où ce corps est considéré comme instable, nous avons étudié systématiquement l'action de l'oxygène de l'air sur l'oxyde de chrome déposé sur alumine, avec caractérisation de l'anhydride chromique formé, aprés quoi le catalyseur oxydé était à nouveau réduit par l'hydrogène.

La masse en expérience est constituée par imprégnation d'une alumine activée avec du nitrate de chrome en proportions telles que l'oxyde de chrome déposé représente environ 9 % du produit solide terminé. Décomposition du nitrate à 500° C environ en atmosphère d'hydrogène.

Le catalyseur ainsi préparé a été soumis, dans un tube de quartz, à l'action alterné de l'hydrogène et de l'air à 520° C. Deux passages successifs d'hydrogène et d'air sont séparés par un balayage d'azote. Les opérations de réchauffage et de refroidissement avant et après le courant d'air sont effectuées en atmosphère d'azote. L'azote est purifié au préalable de l'oxygène qu'il renferme par barbotage dans une solution de pyrogallol et passage sur des copeaux de cuivre portés au rouge.

Dans ces conditions, l'échantillon en épreuve subit le cycle suivant :

	Repère de l'échantillon.
Catalyseur d'origine..	A
Mise en température en atmosphère d'azote, puis chauffage pendant deux heures dans l'hydrogène; refroidissement en atmosphère d'hydrogène.	B
Chauffage en atmosphère d'azote, pour essai à blanc (2 heures à 520° C).	C
Chauffage dans l'azote, puis deux heures dans un courant d'air à 520° C; refroidissement en atmosphère d'azote..........................	D
Balayage d'azote, puis réduction ultérieure pendant une heure en atmosphère d'hydrogène..	E

La recherche de l'anhydride chromique a été effectuée sur les échantillons précédents. A cet effet, un prélèvement était épuisé par extraction à l'eau

chaude dans un appareil de Soxhlet, l'anhydride chromique étant caractérisé et dosé en solution aqueuse : coloration jaune rouge des solutions; oxydation par l'eau oxygénée, apparition d'une couleur bleue qui se rassemble dans l'éther; dosage par iodométrie, l'anhydride chromique libérant l'iode de l'iodure de potassium en présence d'acide chlorhydrique; dosage gravimétrique à l'état de chromate de baryum.

Les résultats (tous rapportés à 100^g de catalyseur d'origine) sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I. — *Teneur en anhydride chromique des prélèvements effectués.*

Repère.	Composition des solutions témoins et traitement de la masse en épreuve.	% CrO_3 total. Dosage par iodométrie.	Dosage pondéral par $BaCrO_4$.
Témoin I	Solution de CrO_3 à 2 %	2,00	2,01
Témoin II	Solution de CrO_3 : 2 % Nitrate de chrome : 0,4 %	1,97	1,99
Témoin III	Témoin II, chargé en outre de 3 % de $Cr_2O_7K_2$ (CrO_3 théorique : 4,05)	3,97	–
A	Catalyseur d'origine	–	0,15
B	Après traitement par l'hydrogène à 550°C	0,1	0,12
C	Maintien dans l'azote à 520° pour essai à blanc	traces	0,03
D	Traitement par l'air à 520°C	1,78	1,79
E	Balayage d'azote et réduction par l'hydrogène à 520°	0,1	0,1

La neutralisation des solutions par les alcalis a été suivie par mesure de la conductivité. Les résultats obtenus confirment les précédents, à savoir : caractérisation de l'anhydride chromique, présence très nette de ce corps dans l'échantillon D; absence pratique dans les échantillons B, C et E. Les résultats quantitatifs n'ont pas été retenus, en raison d'anomalies constatées dans ces déterminations, conformément, d'ailleurs, à ce qui est mentionné dans des publications antérieures.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la filiation des phosphates de sodium.*

Note de Mme **Denise Laforgue-Kantzer**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude du chauffage du mélange de Knorre ($PO_4Na_2H + NO_3NH_4$) m'a permis de montrer la formation initiale de dimétaphosphate [1]. C'est l'existence de ce dimère, très réactif, qui permet de comprendre l'ensemble des transformations observées au cours de ce chauffage, notamment la formation des pyro- et polyphosphates par saturation de l'ion dimétaphosphorique.

---

(1) *Comptes rendus*, **225**, 1947, p. 1317.

Cette étude m'avait amenée à supposer après P. Bonneman (²) que, dans tous les cas, le premier métaphosphate formé par déshydratation du pyrophosphate acide était ce dimère.

L'évolution thermique de l'orthophosphate monosodique suivie par quatre méthodes différentes (analyse chimique, analyse thermique différentielle, diffusion des rayons X, cryoscopie dans le sulfate de sodium au point de transition) a confirmé cette hypothèse.

L'essentiel des résultats peut être résumé ainsi (³) : l'orthophosphate monosodique se déshydrate vers 205° en pyrophosphate acide; 1/5 de l'eau de constitution de ce composé part à 240°, avec mise en jeu d'une énergie très faible : il se forme du *dimétaphosphate soluble*, identifié :

1° par la précipitation par l'alcool d'une masse huileuse; 2° par sa masse moléculaire; 3° par son diagramme de poudre; 4° par son spectre d'absorption infrarouge.

Ce dimère, instable, se transforme lui-même en *insoluble de Maddrell* à partir de 255°. La transformation totale en sel insoluble n'a lieu qu'avec le dernier départ d'eau à 320°.

Il faut donc remplacer le schéma de la filiation des métaphosphates admis jusqu'à présent :

Pyrophosphate → Maddrell → Triméta → Fusion

par le suivant :

Pyrophosphate $\xrightarrow{240°}$ *Dimeta* $\xrightarrow{320°}$ Maddrell $\xrightarrow{525°}$ Trimeta $\xrightarrow{640°}$ Fusion

étant bien entendu que dans la zone 240°-320° existent, en fait, des mélanges pyro-diméta-insoluble.

Le dosage de l'eau contenue dans les échantillons de cette zone montre une déshydratation par paliers (1/5 — 4/5) mais des enregistrements thermo-pondéraux (obtenus avec une thermo-balance de Chevenard) montrent : 1° que les proportions d'eau dégagée varient avec la vitesse de chauffe ; 2° que les paliers ne s'étendent pas sur des dizaines de degrés : il faut donc admettre que le dimétaphosphate formé se réhydrate partiellement à l'air jusqu'à former des édifices de 1^{mol} de dimétaphosphate anhydre pour 4^{mol} de pyrophosphate (ou de diméta hydraté) — avec le dernier départ d'eau — très net sur la courbe d'analyse thermique différentielle la transformation en sel insoluble est totale (*cf.* déshydratations du sulfate de calcium).

Terem et Akalan (⁴) ont récemment signalé, sans y insister, la déshydra-

(²) *Ann. Chim.*, **16**, 1941, p. 395.
(³) Cf. *Thèse*, Paris, mai 1949, à paraître aux *Annales de Chimie*.
(⁴) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1374 et 1437.

tation par paliers de :

$$PO_4KH_2 \quad PO_4NH_4NaH_2—PO_4H_3—PO_4H_2NH_4—PO_4H(NH_4)_2.$$

Ces auteurs ne précisent pas *la nature* du premier polymère formé : il y a toutefois lieu de penser qu'il s'agit du dimère, et que la filiation est générale.

Déjà, Pascal et Réchid [5] avaient découvert l'acide dimétaphosphorique au cours de la déshydratation de l'acide orthophosphorique et observaient une filiation : pyro-diméta-insoluble.

Or l'examen des spectres d'absorption infrarouge prouve que l'acide insoluble a une structure analogue à celle du sel de Maddrell : très symétrique et comportant les bandes des composés cycliques métaphosphoriques (6^μ, 7-7^μ, 8 9^μ), tandis que la structure du dimère soluble est très voisine de celle du pyrophosphate [passage facile d'une forme à l'autre, fonction anhydride [3] [6] du dimère, analogie des spectres X et IR].

En conclusion, on peut généraliser à tous les composés phosphoriques la filiation :

pyro → diméta → insoluble

en proposant les formules de structure :

```
      O−   O−             O    O−           O−    O    O−
      |    |              ↑    |              ╲  ╱ ╲  ↗
O ← P—O—P    →    O → P—O—P    →    O →     >P<   >P<
      |    |              ↓    |              ↙  ╲ ╱  ╲
      O−   O−             O    O−           O     O    O
```

Une détermination complète des structures des ions méta et polyphosphoriques fera l'objet d'une étude ultérieure.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la trempe d'un alliage léger du point de vue élastique.* Note (*) de MM. **Charles Appert** et **Robert Cabarat**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait que les variations du frottement intérieur, qui accompagnent des modifications de structure dans les alliages, ont fait l'objet d'assez nombreuses recherches. Dès 1934, P. Chevenard [1], dans une étude sur les ferronickels avec addition de chrome, mettait en évidence la corrélation existant entre les variations du frottement intérieur et des autres paramètres du métal. Il nous a paru intéressant d'étudier dans ce sens le durcissement structural d'un alliage léger

---

(5) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 828.

(6) A. Laforgue et D. Laforgue-Kantzer, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1735; *Bull. Soc. Chim.* (en préparation).

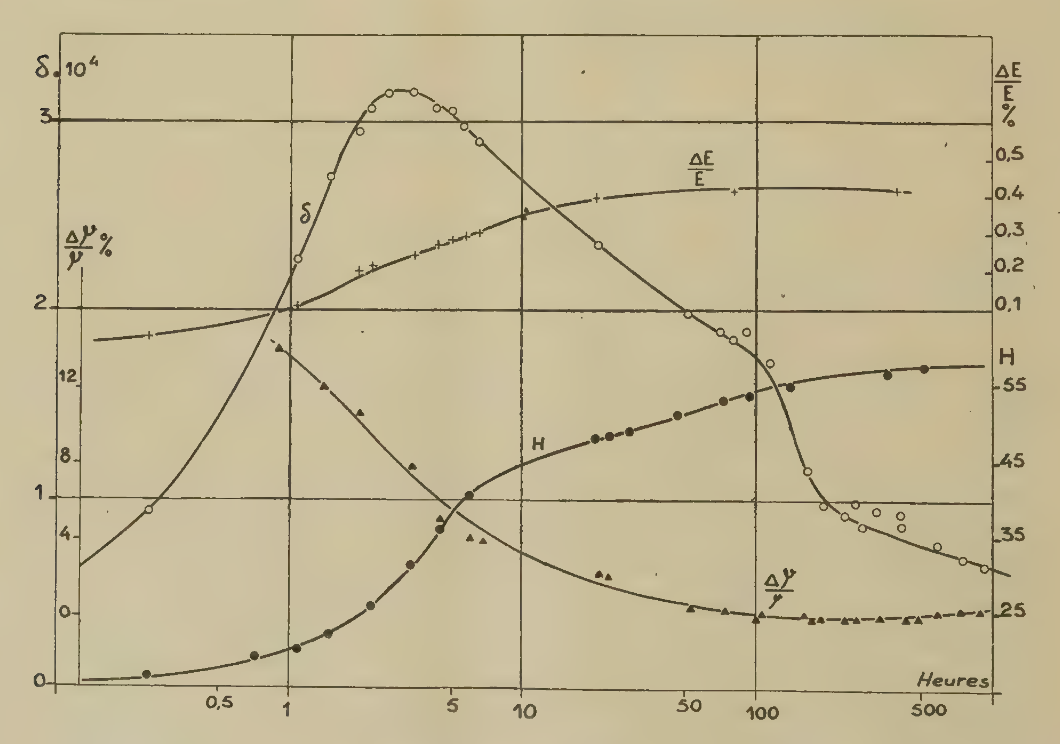
(*) Séance du 8 juin 1949.

(1) *Chimie et Ind.*, XIVe Congrès de Chimie industrielle. Volume édité par *Chimie et Industrie* 1934.

au zinc à très haute résistance; celui-ci, connu sous diverses qualifications commerciales (Zicral, T.60, etc.) a sensiblement la composition suivante : Zn : 7 à 8,5; Mg : 1,75 à 3; Cu : 1 à 2 ; Mn : 0,1 à 0,6; Cr : 0,2 à 0,4 % ; Al : le reste. Nous avions choisi un tel alliage pour les deux raisons suivantes :

1° A la température ambiante, le durcissement est assez long : 40 jours au moins après la trempe. Les variations du frottement interne sont ainsi faciles à mettre en évidence.

2° L'alliage possède avant tout traitement un frottement intérieur très faible (décrément δ $2,5.10^{-5}$) : Comme la méthode mise en œuvre par nous [2] supprime pratiquement toute perte d'énergie étrangère au frottement intérieur (l'éprouvette est immobilisée à un nœud de vibrations longitudinales, les mesures sont faites dans un vide inférieur à $0^{mm},02$ de mercure), il était possible de déceler des variations faibles en valeur absolue, mais considérables en valeur relative, ce qui rend l'étude du phénomène particulièrement instructive. Nous nous sommes proposé en outre de suivre corrélativement les variations du module d'Young E, de la conductivité μ et de la dureté Rockwell H.



Les éprouvettes cylindriques ont été chauffées 30 minutes à 450° C et trempées à l'eau froide. Les mesures ont été effectuées à température constante : 18° ± 1°; la précision des mesures est estimée à 5 % ; comme nous l'avons signalé précé-

(2) *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 229.

demment ([3]), l'expérience semble montrer que, sous la très faible amplitude des vibrations, le décrément est quasi indépendant de l'élongation initiale.

Pendant les premières heures du vieillissement, alors que la dureté est encore faible et que la conductivité décroît, le frottement intérieur subit une augmentation rapide et passe par un maximum; cela serait dû, semble-t-il, à l'*hétérogénisation* de la solution solide qui précède inévitablement la précipitation d'une nouvelle phase et crée ainsi une distorsion notable du réseau cristallin. A partir de cet instant, le frottement intérieur décroît d'une quantité importante. Après 200 heures, la conductivité passe par un minimum pour augmenter ensuite, ce qui semblerait indiquer que le durcissement de cet alliage s'accompagne d'une précipitation légère. A ce moment, la diminution du décrément semble s'accélérer, mais elle reprend ensuite un rythme plus lent.

La courbe de variation du module d'Young ne présente pas de particularité notable. Elle suit sensiblement celle de la dureté; l'amplitude de variation reste faible, ce qui montre l'influence peu importante des structures sur le module d'élasticité.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'acide méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-2* Note de MM. **Alain Horeau** et **Jean Jacques**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons rendu compte ici même ([1]) de la très grande activité œstrogène de l'acide αα-diméthyl β-(méthoxy-6 naphtyl-2) valérianique (I), modèle ouvert de l'équilénine, que nous avons aussi appelé acide αα-diméthyl β-éthyl allénolique et pour lequel nous avons mis au point plusieurs méthodes de synthèse ([2]).

CO_2H OH (I)

CO_2H A B OH (II)

CO_2H OCH_3 (III)

([3]) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 490.

([1]) Courrier, Horeau et Jacques, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 862.

([2]) Jacques et Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 711.

L'œstrone étant beaucoup plus active que l'équilénine, il était intéressant de préparer l'acide αα-diméthyl β-(méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 naphtyl-2) valérianique (II), analogue tétralinique de l'acide (I) et possédant, comme l'œstrone, un noyau B totalement hydrogéné. Wieland et Miescher ([3]) viennent d'en décrire la préparation. Nous avions de notre côté entrepris le même travail : nous détachons de nos recherches, que l'antériorité des auteurs suisses nous a obligés d'interrompre, quelques résultats dont l'originalité subsiste.

La matière première de la synthèse est l'acide méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque (III). Cet acide a déjà été obtenu par Price et Kaplan ([4]) en cinq étapes à partir de l'acide anisoyl propionique et par Wieland et Miescher en six étapes à partir de la méthoxy-6 tétralone-1.

Nous proposons ici trois nouvelles méthodes de préparation de cet acide dont la dernière, en particulier, présente d'incontestables avantages sur celles qui ont été utilisées antérieurement.

A. La condensation de l'anisaldéhyde et du malonate d'éthyle en présence de benzène et de pipéridine fournit avec un rendement de 86 % l'anisylidène

OCH_3 — CO_2H — O (IV). O — CO_2CH_3 — OCH_3 (V).

OH — CO_2CH_3 — OCH_3 (VI). CO_2H — OCH_3 (VII).

CN — OCH_3 (VIII). CO_2H — OCH_3 (IX).

malonate d'éthyle E_{12} 215-217°; celui-ci est hydrogéné à froid en présence de nickel Raney en anisylmalonate d'éthyle : E_{12} 192-193°, Rdt 92 %. Une nouvelle condensation avec le bromacétate d'éthyle fournit un triester E_{17} 238-240° dont la saponification et la décarboxylation donnent l'acide *p*-méthoxy-benzyl-succinique; l'anhydride de cet acide est facilement cyclisable en acide-cétone (IV). Ce produit, déjà obtenu par Haworth, Jones et Way ([5]) en suivant

([3]) *Helv. Chim. Acta.*, 31, 1948, p. 1844.
([4]) *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 477.
([5]) *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 10.

une méthode quelque peu différente, est réduit en (III) par la réaction de Kishner-Wolff modifiée par Huang-Minlon ([6]).

B. Le méthoxy-6 tétralone-1 carbonate de méthyle-2 (V) est hydrogéné en présence de nickel Raney en méthoxy-6 hydroxy-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtoate de méthyle-2 (VI) F 130°, qu'une saponification par la soude alcoolique transforme directement en acide méthoxy-6 dihydro-3.4 naphtoïque-2 (VII) F 172° déjà obtenu par Crowley et Robinson ([7]), et qui peut être facilement hydrogéné catalytiquement en l'acide tétrahydronaphtoïque correspondant (III).

C. Enfin le méthoxy-6 cyano-2 naphtalène (VIII), accessible à partir du méthoxy-6 bromo-2 naphtalène, ainsi que nous l'avons déjà indiqué ([8]), est aisément saponifié par une solution de soude dans le méthoxy-éthanol en acide méthoxy-6 naphtoïque-2 (IX); Rt 90 %. Celui-ci est hydrogéné directement par le sodium et l'alcool iso-amylique; seul le noyau porteur de la fonction acide est touché et l'on obtient avec un rendement de 75 % l'acide méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-2, fondant à 150° et analogue aux produits préparés par les deux méthodes précédentes.

GÉOLOGIE. — *Micaschistes albitisés dans les schistes lustrés de la Haute-Maurienne.* Note de M. **Robert Michel**, présentée par M. Charles Jacob.

La présence de lames de gneiss et de micaschistes dans les schistes lustrés a été diversement interprétée par M. Bertrand ([1]), P. Termier ([2]) et F. Hermann ([3]). J'ai revu récemment la plupart des gisements de ces roches décrits par E. Raguin en Haute-Maurienne ([4]) et j'ai pu étendre mes recherches en territoire italien.

Ces roches, qui diffèrent peu les unes des autres, sont plus ou moins compactes suivant leur richesse en feldspath. Lorsqu'on étudie leur gisement en détail, on observe des passages progressifs aux schistes lustrés et même des récurrences, au sein des calcschistes francs, de petites lentilles feldspathiques, d'importance plus réduite que les bandes dessinées sur les feuilles Tignes et Lanslebourg à 1/50000.

Extérieurement, ce sont des roches à grain fin, bien litées, plus ou moins phylliteuses et de teinte généralement claire.

([6]) *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

([7]) *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 2001.

([8]) Horeau et Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1947, p. 58.

([1]) *Feuille de Bonneval* (*Carte géol. dét. de la France à* 1/80000, 1895).

([2]) *Comptes rendus*, 133, 1901, p. 841.

([3]) *Ibid.*, 185, 1927, p. 1204.

([4]) *Haute-Tarentaise et Haute-Maurienne* (*Mém. Serv. Carte géol. de France*, 1930).

L'examen microscopique permet de distinguer d'une part des micaschistes à chlorite et muscovite sans feldspath, et d'autre part des micaschistes à albite (gneiss des auteurs), faciès qui peuvent être uniformément rangés dans la zone des micaschistes supérieurs.

Les premiers sont les moins fréquents ou, tout au moins, les moins apparents, car ils sont intimement liés aux schistes lustrés auxquels ils passent en toute continuité et dont ils ne diffèrent que par leur faible teneur en calcite. A cette différence près, leur composition minéralogique est analogue à celle d'un schiste lustré banal : quartz en lits bien individualisés, séparés par des lits phylliteux flexueux où le mica phlogopite, non encore signalé jusqu'ici, est plus abondant que la chlorite et la muscovite ; enfin par ordre d'abondance décroissante : petits porphyroblastes de grenat en voie de chloritisation, épidote (parfois à noyau d'allanite), zoïsite en plages xénomorphes, tourmaline, sphène, rutile et, exceptionnellement, glaucophane ; les minerais (ilménite, oligiste) sont peu abondants et répartis dans les lits phylliteux.

Les bancs feldspathiques diffèrent des micaschistes précédents par le développement progressif de l'albite (An_{0-8}), la réduction des minéraux phylliteux et l'absenee totale de calcite. Les plages d'albite peuvent atteindre $0^{mm},8$; elles sont le plus souvent informes, disséminées dans la roche ou concentrées lit par lit. Le fond granoblastique comporte tous les autres minéraux des micaschistes non albitiques, ainsi que du chloritoïde, assez rare, et une apatite spéciale, biaxe ($2V = 21^{\circ}$).

Le passage du micaschiste normal au micaschiste albitisé est *progressif* et témoigne d'un processus d'albitisation secondaire, accompagné de décalcification. En effet, les micaschistes albitiques présentent des traces de cataclase, permettant de constater l'existence d'une phase de mylonitisation antérieure à la cristallisation de l'albite qui moule des débris pouvant appartenir à tous les autres minéraux et principalement à l'épidote, à la zoïsite et au quartz. Ces observations montrent qu'un apport sodique, probablement hydrothermal, s'est fixé électivement dans des niveaux des schistes lustrés rendus au préalable perméables par la cataclase.

Quoi qu'il en soit, les roches en question sont des micaschistes plus ou moins albitisés, normalement intercalés dans la série des schistes lustrés, et non des écailles tectoniques de gneiss comme il avait été dit précédemment.

HYDROLOGIE. — *Relation entre les facteurs climatiques et le drainage du sol nu au cours de l'année.* Note de MM. **Stéphane Hénin** et **Lucien Turc**, présentée par M. Albert Demolon.

L'un de nous a montré ([1]) que l'évaporation et l'écoulement annuels, soit dans des bassins fluviaux, soit en cases lysimétriques, peuvent être calculés par les formules

$$E = \frac{1 + \gamma P^2}{P}; \qquad D = P - E,$$

([1]) S. Hénin et J. Ternisien, *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 80; S. Hénin et M. Godard, *Ibid.*, **219**, 1944, p. 559.

P = Précipitations, E = Évaporation, D = Écoulement (mesurés en mètres),

$$\gamma = \frac{1}{0,15\,t - 0,13},$$

t étant la température moyenne de l'année mesurée en degrés centigrades.

Le problème se complique si l'on veut appliquer ce mode de calcul à une période plus courte que l'année; dans ces conditions la formule D = P — E n'est plus exacte car elle ne tient pas compte de la réserve d'eau du sol.

Pour exprimer la continuité du phénomène d'évaporation et le fait qu'il affecte l'eau du sol, on ajoute aux précipitations une valeur représentant la fraction de cette eau évaporable pendant la période considérée et déterminée expérimentalement, soit m; cette valeur s'avère assez indépendante du type de sol. On a alors le droit d'écrire

$$\Delta = P - E, \qquad \text{et} \qquad E = \frac{P + m}{1 + \gamma(P + m)^2}.$$

1° Si Δ est négatif, il y a appauvrissement du sol en eau et l'expérience montre que cette formule n'est valable qu'autant que la somme des Δ négatifs est inférieure à 35^{mm}; ceci représente donc un stock d'eau aisément évaporable; au-dessous de cette limite le sol subit encore une perte d'eau, mais très faible cette fois-ci, m étant de l'ordre de 1^{mm}.

Dans la zone de transition pour laquelle le stock d'eau aisément évaporable est inférieur à 12^{mm} on prend m égal à ce stock, soit $m = 35$ — déficit de saturation.

2° Si Δ est positif, ou bien le sol draine, ou s'il n'est pas saturé, tout ou partie de l'eau représentée par Δ sert à compenser le déficit, l'excès éventuel assurant un drainage.

D'autre part, pour la valeur du coefficient γ, il faut prendre

$$\frac{1}{50\,(t + 3)} \cdot \frac{245}{I}$$

si P et m sont exprimés en millimètres.

I représente le rayonnement global moyen exprimé en calories par centimètre carré et par jour, reçu par le sol pendant la décade considérée. L'introduction de ce facteur a été rendue nécessaire pour compenser un décalage systématique apparaissant dans les calculs et indiquant qu'en tenant compte de la température du mois seule, on n'obtient pas un effet desséchant suffisant au printemps.

Ces formules ont été appliquées systématiquement aux cases lysimétriques; le tableau suivant donne les bilans mensuels (exprimés en millimètres) pour trois stations en 1935 :

	Versailles.			Rothamsted.			Groningen.		
	P.	D mes.	D calc.	P.	D mes.	D calc.	P.	D mes.	D calc.
J..........	37,3	31	31	27	18	17	55	52,6	48
F..........	70,4	57	59	74	50	63	79	72,3	69
M..........	36,3	27	12	16	2	0	28	15,2	6
A..........	56,6	5	21	100	47	59	66	29,6	28
M..........	53,1	0	5	48	4	2	44	8,1	0
J..........	82	15	16	76	22	21	93	35,1	27
J..........	19,9	0	0	24	0	0	39	4,3	0
A..........	63,2	0	0	42	0	0	39	1,0	0
S..........	60,5	0	0	120	53	50	116	35,2	53
O..........	22,5	0	0	76	43	53	75	50,5	52
N..........	49,1	25	18	138	120	132	46	27,9	33
D..........	114,9	92	112	81	71	78	88	98,2	85
Totaux...	665,8	252	274	822	428	475	768	430	401

Le fait que les formules proposées se montrent valables pour des conditions climatiques assez différentes prouve que le phénomène d'évaporation dépend largement des facteurs utilisés dans les formules; on appréciera les résultats obtenus en tenant compte du fait que les formules ont été adaptées pour les seules cases de Versailles, et appliquées sans changement, sauf l'introduction des valeurs propres, aux autres stations; les désaccords observés sont imputables à l'influence des conditions particulières à chaque milieu.

Le désaccord sensible que l'on constate pour les deux années les plus sèches de Tunis et la plus sèche d'Alger, ne peut cependant être attribué qu'en partie à cet état de fait, car si l'on soustrait du drainage total observé les quantités drainées pendant la période sèche, on accroît sensiblement la concordance entre valeurs calculées et mesurées; ainsi à l'Ariana, on obtient :

	1937-1938.	1938-1939.	1941-1942.	1943-1944.
Drainages observés totaux........................	295	249	210	133
» pendant la période humide.....	289	228	173	105
Drainages calculés................................	247	249	167	76

La saison pendant laquelle se produit le phénomène et le désaccord lui-même semblent indiquer que l'on est en présence de condensations occultes constituant un apport d'eau supplémentaire.

On peut estimer que la méthode de calcul proposée permet de prévoir le débit annuel des cases à $\pm 20\ \%$ près et donne des ordres de grandeur satisfaisants pour le débit mensuel.

MÉTÉOROLOGIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère.*

Note de M. **Maurice Burgaud**, présentée par M. Pierre Lejay.

A l'Observatoire de Zo-Sè, on a pu, au cours de six années (1939-1944), étendre la série de mesures de la quantité de vapeur d'eau atmosphérique par l'absorption dans la bande Φ de l'infrarouge.

Le spectrographe a été décrit ([1]). Plus de 20000 mesures, d'une durée d'environ deux minutes chacune, ont permis de suivre les variations de la quantité de vapeur d'eau en dépendance des situations météorologiques.

La répartition des points figuratifs en fonction du temps, permet de juger l'homogénéité des masses d'air ou leur turbulence. En hiver, par mousson régulière de N-O, les points s'alignent suivant des droites. Ainsi est-on fixé sur la précision de la méthode (mieux que 5 %). Aux périodes de transition (printemps et automne), plus encore en été, aux jours orageux, et en proportion de l'importance des courants de convection se produisant au sein des masses d'air, les courbes sont cahotiques. La dispersion des points reflète le degré de turbulence et la rapidité de variation de la teneur en vapeur d'eau.

On suit au jour le jour l'assèchement progressif des masses d'air sous l'influence des vents secs de la mousson de N-O, ou l'humidification résultant de vents marins et mieux encore l'invasion des masses d'air tropical particulièrement humides.

Comme l'a indiqué déjà Abbot ([2]), ces augmentations progressives ne permettent pas pour autant de prédire la pluie à plusieurs jours d'intervalle. Par contre, après un accroissement rapide de l'ordre du centimètre en une ou deux heures, concordant souvent avec une rotation des vents, une zone nuageuse apparaît avec probabilité de pluie dans les vingt-quatre heures.

Il n'existe pas de variation diurne causée par la température : le maximum de midi observé à certains jours d'été très humides est dû à l'extension, au cours de la journée, de masses d'air tropical qui cèdent la nuit devant les masses d'air plus sec du maximum couvrant le Pacifique.

Si l'on compare les valeurs moyennes mesurées à Zo-Sé avec celles qu'ont obtenues à Washington le Dr Abbot ([2]) et M. Harrison ([3]), on a

	Hiver (cm).	Printemps (cm).	Été (cm).	Automne. (cm).
Washington ([2])	0,6	1,9	2,15	1,67
» ([3])	1,0	1,69	3,49	2,23
Zo-Sé	0,56	1,28	4,8	1,65

([1]) P. Lejay, *Notes de Météorologie physique*, Fasc. VIII.

([2]) Pub. 3678, 1942 « Smithsonian Miscellaneous collections ».

([3]) *Monthly Weather Review*, avril 1940, p. 96.

En été (juillet-août), la teneur en vapeur oscille entre 4 et 6^{cm} et peut atteindre exceptionnellement 7^{cm}. Or la moyenne mensuelle des pluies est pour Shanghaï : en mai 95^{mm}, *en juin* 182^{mm}, en juillet 146^{mm}, en août 143^{mm}, juin est aussi le mois où l'humidité au sol atteint son maximum. La teneur de l'atmosphère en vapeur d'eau ne va donc pas de pair avec la pluie et l'humidité au sol; les plus grandes quantités de vapeur d'eau ne correspondent pas non plus aux maxima de température.

Cependant les valeurs de 6 à 7^{cm} d'eau précipitable concordent toutes avec les jours où Shanghaï se trouve sous l'influence des masses d'air tropical venant du Sud-Ouest de la Chine. Les vents soufflent du Sud-Ouest et amènent les orages. Ce sont aussi les jours où la *pression de la vapeur d'eau* mesurée au sol, atteint ses valeurs maxima.

Ce parallélisme entre *les variations* de la pression de la vapeur et celles de la quantité d'eau précipitable mesurée au spectrobolographe, est très net; il souffre cependant de rares exceptions. Il se fait sentir sur des journées entières comme sur des intervalles de 2 à 3 heures.

Hann et d'autres, partant de la pression de la vapeur d'eau e, ont déterminé la quantité d'eau W contenue dans l'atmosphère à l'état de vapeur, en utilisant la relation, $W = Ke$. Hann admettait pour K la valeur 2,3; Umphreys 2 et le P. Lejay 1,5 pour Zo-Sé. Même avec cette dernière valeur, les courbes que nous avons obtenues en utilisant les deux méthodes, se correspondent mal, surtout en été.

Nous avons essayé la forme $W = Ke^x$. Les maxima d'été et les minima d'hiver ont conduit aux valeurs pour K et x de 1,45 et 1,41. Les courbes s'accordent alors, sans écarts systématiques, toujours à mieux que 15 % lorsque $W > 1^{cm},5$.

On ne voit pas que, si le ciel se couvre ou s'il pleut, la pression de vapeur subisse de brusques discontinuités. La pression de la vapeur renseigne encore sur la quantité de vapeur d'eau. Dans cette hypothèse, on a relevé les maxima et minima annuels au cours de 30 ans, pour Zi-ka-wei. On a, de 1913 à 1942 :

	Pression au sol (mm).	Eau précipitable (valeur calculée) (cm).
Moyenne des maxima	28,5	6,34
» minima.........	1,7	0,12
Plus forte valeur............	31,4	7,28 (1936)
Plus faible valeur...........	0,9	0,06 (1920)

Il se trouve que la plus forte valeur (7^{cm},28) déduite des pressions de la vapeur est celle du 10 août 1936, précisément un jour où des mesures ont été faites par beau temps, au spectrobolographe. A tous les autres jours la pression reste inférieure et l'on peut en conclure que l'occurence des nuages ou de la pluie n'implique pas une plus grande abondance de vapeur d'eau dans l'air.

Aux jours de dépression, voire de typhon, la pression de la vapeur ne dépasse souvent pas celle des beaux jours qui précèdent ou qui suivent.

La pluie, son abondance, dépendent sans doute de la quantité de vapeur contenue dans l'air, mais plus encore de la rapidité du brassage des masses d'air chaud et humide par les masses d'air froid, et de la différence de leur température.

CLIMATOLOGIE. — *Caractères statistiques de la corrélation que présentent la durée de l'insolation et l'amplitude de la variation diurne de la température de l'air à Paris.* Note (*) de M. **Henri Grisollet**, présentée par M. Charles Maurain.

Entre les valeurs journalières de la radiation solaire globale et les valeurs correspondantes de la température de l'air, se manifeste un défaut de parallélisme imputable aux différences de propriétés qui existent entre les diverses masses d'air. Par contre, entre le facteur radiation solaire globale Q et l'amplitude θ de l'oscillation thermique diurne, apparaît une relation approximative que M. Parodi a proposé de traduire par une expression de la forme

$$\theta = K Q^{\alpha} \quad (\alpha = 0,5) \quad (^1).$$

Il nous a paru intéressant de rechercher, d'un point de vue climatologique, quels étaient les caractères de la corrélation entre le facteur solaire et l'élément thermique, au cours des différents mois de l'année.

Pour exprimer numériquement le premier facteur, nous avons préféré, à la radiation globale, la durée d'insolation dont la mesure est relativement plus ancienne et plus répandue et avec laquelle l'amplitude thermique diurne offre une dépendance directe généralement mieux marquée.

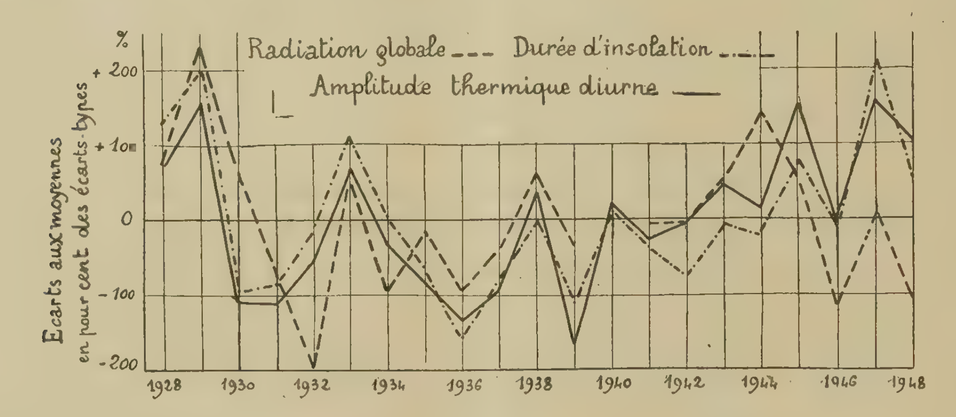
Ce dernier fait, assez inattendu, sera illustré au moyen des données annuelles recueillies à l'Observatoire du Parc Saint-Maur, de 1928 à 1948 et rapportées sur le graphique ci-après, dans lequel les ordonnées représentent les écarts aux valeurs moyennes des séries; ces écarts sont exprimés en pour cent des écarts-types correspondants, de manière à éliminer l'influence des différences d'amplitudes entre les fluctuations respectives des trois variables.

Le calcul montre qu'aucun de ces trois éléments ne présente de corrélation interne significative; quant aux régressions entre l'amplitude thermique et la radiation globale, d'une part, et entre ce même facteur et la durée d'insolation, d'autre part, leur forme est sensiblement linéaire; les coefficients de corrélation respectifs atteignent les valeurs significatives de + 0,60 et + 0,87.

(*) Séance du 8 juin 1949.

(1) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 48.

Venons-en maintenant à l'examen des valeurs mensuelles des deux seuls facteurs : amplitude thermique diurne θ et durée d'insolation $\mathcal{I}$, enregistrées au Parc Saint-Maur depuis 1881 (²).



Pour chacun des mois de l'année, nous avons reconnu, au moyen des tests appropriés la quasi-linéarité des régressions de θ en $\mathcal{I}$ et de $\mathcal{I}$ en θ et la valeur significative des coefficients de corrélation *r* bruts calculés; la grandeur de ces derniers suit, dans le cours de l'année, une double oscillation; toutefois, en appliquant à ces résultats (bien que les séries examinées ne soient pas exactement gaussiennes), la transformation proposée par Fisher, nous trouvons que, seule peut être tenue pour significative une oscillation annuelle simple dont le minimum se situe en janvier, avec $r = +0,51$, et le maximum, très plat, en septembre avec $r = +0,91$; les coefficients de corrélation présumés des populations correspondantes doivent être vraisemblablement compris entre $+0,30$ et $+0,67$ d'une part, et $+0,87$ et $+0,95$ d'autre part (pour $P = 0,95$). Nous avons calculé, par ailleurs, les coefficients mensuels *b* de régression de θ en $\mathcal{I}$, leurs écarts-types et les intervalles à l'intérieur desquels pouvaient être considérés comme compris les coefficients de la population; après avoir confondu ceux qui appartenaient à des intervalles chevauchants, les coefficients de régression laissent apparaître une double oscillation annuelle significative qui comporte un premier maximum en mars ($b = 1,00$, $\sigma_b = \pm 0,07$), un minimum en juin ($b = 0,58$, $\sigma_b = \pm 0,06$), un second maximum très aplati en septembre, octobre, novembre ($b = 1,06$, $\sigma_b = \pm 0,08$) et un second minimum en décembre ($b = 0,62$, $\sigma_b = \pm 0,12$) (³).

Ce résultat peut se résumer ainsi : à un écart donné $\Delta\mathcal{I}$ par rapport à la

---

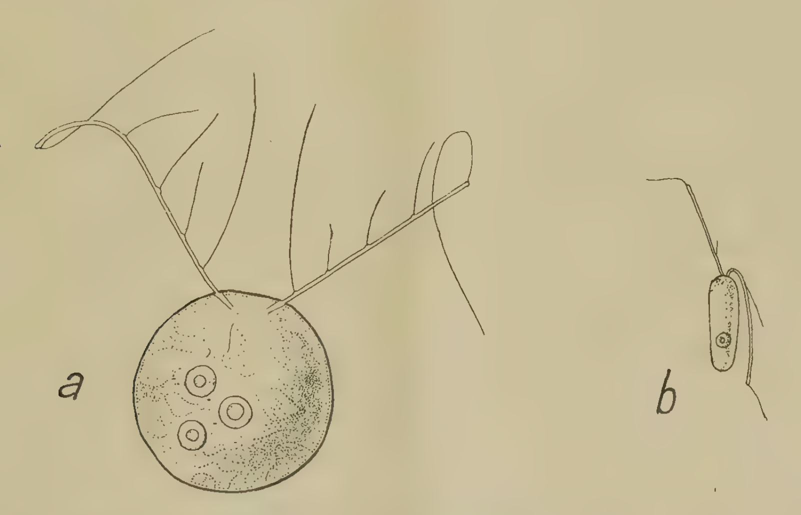
(²) Nous n'avons pas utilisé les observations parisiennes, parce que l'oscillation thermique diurne, dans Paris, est amortie par l'agglomération urbaine.

(³) Ces coefficients de régression correspondent aux valeurs quotidiennes moyennes mensuelles des variables θ et $\mathcal{I}$.

moyenne de la durée d'insolation mensuelle, correspond un écart de l'amplitude thermique diurne, $\Delta\theta = b\,\Delta\mathcal{I}$, dont la valeur autour des équinoxes excède de 60 à 80 % celle de l'écart correspondant observé au voisinage des solstices.

ALGOLOGIE. — *Fouets pleuronématés et disposition amphiconte chez l'*Hæmatococcus pluvialis *Flotow*. Note (*) de M[lle] **Vlasta Benesová**, présentée par M. Roger Heim.

1. D'après les travaux de divers auteurs : Korchikoff, Petersen, Deflandre, Fischer, Hamburger, Vlk, etc., il est actuellement admis que les fouets des zoospores des Chlorophycées sont toujours acronématés, c'est-à-dire qu'ils présentent un filament fin, situé à l'extrémité du flagelle rigide, dans le prolongement de l'axe. Or, les recherches que nous avons poursuivies sur les zoospores d'*Hæmatococcus pluvialis*, par la méthode à la nigrosine de Deflandre et accessoirement par celles de Löffler et Casarès-Gil, nous permettent au contraire d'affirmer que chez cette espèce les fouets sont pleuronématés, c'est-à-dire qu'ils présentent des filaments fins, insérés sur les côtés du flagelle avec toutefois une disposition assez particulière.



Hæmatococcus pluvialis. Préparation à la nigrosine. *a*, macrozoospore; *b*, microzoospore.

Ainsi que le montre la figure ci-jointe, chacun d'eux porte, le plus souvent, un très long filament sur sa base et un autre sur son sommet. Celui de la base peut faire défaut ou n'être qu'incomplètement développé. Entre les deux, s'intercalent assez souvent d'autres filaments plus courts.

Tous ces filaments sont dirigés vers l'avant, insérés sur le bord antérieur du

---

(*) Séance du 8 juin 1949.

fouet en une seule rangée. Leur insertion paraît se faire sur un petit granule constitué par un renflement plus ou moins distinct du fouet ([1]).

2. Les macrospores de l'*Hæmatococcus pluvialis* sont toujours nettement isocontes, c'est-à-dire que les deux flagelles égaux sont pareillement dirigés vers l'avant, comme cela est la règle chez toutes les Chlorophycées à très peu d'exceptions près.

Chez les microzoospores, on note une certaine tendance à la disposition amphiconte dans laquelle un flagelle est dirigé vers l'avant, l'autre rabattu vers l'arrière. Les petites zoospores peuvent en effet se présenter avec deux modes de position des flagelles : soit comme chez les macrozoospores, les deux fouets étant dirigés en avant, soit, suivant une disposition qui est particulière à ce stade du développement, avec l'un des fouets en arrière.

Ainsi, la Volvocale *Hæmatococcus pluvialis* offre deux particularités remarquables par rapport aux autres Volvocales :

1° Ses deux fouets sont également pleuronématés.

2° Isoconte dans les grandes formes mobiles, la disposition tend parfois à être amphiconte dans les formes mobiles les plus petites.

MYCOLOGIE. — *Sur les corps appressorioïdes de certains Ascomycètes et sur le déterminisme de leur formation.* Note (*) de M. et Mme **Jean Guérillot-Vinet**, MM. **Lucien Guyot** et **Jacques Montégut**, présentée par M. Roger Heim.

Chez certains Ascomycètes, le mycélium, observé en nature ou étudié en culture, émet parfois des diverticules latéraux (plus rarement intercalaires ou terminaux), d'aspect en général digitiforme, à membrane fréquemment plus épaisse et plus intensément colorée que celle du filament qui les engendre; assez souvent, ces diverticules sont pourvus d'un point clair dans leur partie centrale. Ces organes, connus depuis longtemps (de Bary), ont été décrits pour la première fois avec précision, chez *Leptosphæria herpotrichoides* et *Ophiobolus graminis* parasites des Graminées, par L. Mangin (1899) qui les nomme *ampoules perforatrices* parce qu'il s'en détache un prolongement qui perfore l'épiderme et pénètre dans la plante hospitalière (le point clair étant en ce cas la projection du tube de pénétration); L. Mangin a également noté que ces ampoules peuvent parfois s'accoler les unes aux autres en prenant un contour polyédrique et en constituant de petites plages de faux parenchyme

---

([1]) La même structure flagellaire s'observe chez la Phytomonadine représentée photographiquement, d'après une préparation à la nigrosine, sur la figure 33, p. 40, du tout récent Ouvrage de L.-J. Laporte, *Panorama du micromonde*. Il s'agit malheureusement d'une espèce indéterminée, sur laquelle l'auteur ne donne aucun détail, peut-être de l'*Hæmatococcus* lui-même.

(*) Séance du 23 mai 1949.

(*plaques d'adhérence*). Plus tard, E. Krüger (1908) et E. Foëx (1918) sont revenus sur la description de ces organes qui, au double point de vue morphologique et fonctionnel, présentent d'étroites analogies avec les *appressoria* des Erysiphacées et sont également tout à fait comparables aux *stigmopodies* et aux *stomopodies* que G. Arnaud a étudiées chez les Astérinées.

Les *appressoria* et formations mycéliennes homologues sont particulièrement développés chez les champignons épiphytes évoluant sur des organes coriaces : pétioles et rameaux, feuilles persistantes, gaines et chaumes des Graminées, Cypéracées et Joncacées. Nous en avons souvent reconnu la présence chez divers organismes fongiques parasites de Monocotylédones vivaces : *Hendersonia stipæ-pennatæ* sur *Stipa pennata*, *Stagonospora aquatica* sur *Carex hirta*, *Stagonospora subseriata* sur *Molinia cærulea*, etc.

La production d'*appressoria* est une remarquable convergence, sur le plan morphologique, d'espèces fongiques appartenant à des groupes systématiques très différents; E. Foëx a noté que les Fumagines astérinoïdes présentent de très grandes analogies structurales avec les organismes qui déterminent le Piétin des céréales. Très vraisemblablement, ce phénomène exprime une réaction du champignon à l'égard de certaines circonstances particulières de croissance, parmi lesquelles les mycologues sont unanimes à reconnaître l'influence exercée par la présence d'un obstacle s'opposant au développement normal de l'organisme. L. Mangin a constaté la présence des ampoules perforatrices de *Leptosphæria herpotrichoides* sur le réseau mycélien en surface des gaines foliaires et des chaumes, qu'il s'apprête à pénétrer par un phénomène purement mécanique. Nous mêmes avons reconnu, pour ce même champignon, une particulière fréquence des corps appressorioïdes dans les cultures âgées (1 à 3 mois) sur milieu gélosé, au contact des parois de verre du récipient; avant nous, E. Foëx avait noté l'absence des *appressoria* dans les cultures jeunes sur gélose, « sans doute parce que le contact d'un corps dur est nécessaire pour que ces éléments se constituent ». Selon G. Arnaud, les *stomopodies* des Parodiopsidées sont localisées sur les filaments mycéliens qui pénètrent à l'intérieur de l'hôte en passant par l'ostiole des stomates, de la même façon que les *appressoria* des Erysiphacées apparaissent sur les portions de mycélium qui se préparent à percer la cuticule du support.

Certaines observations récentes nous laissent penser que la formation des corps appressorioïdes chez les Ascomycètes peut éventuellement résulter aussi bien d'une inhibition physiologique que d'un obstacle mécanique. A la suite de la contamination accidentelle d'une culture de *Leptosphæria acuta* (isolé d'*Urtica dioica*) par quelques spores de *Fusarium lateritium* (=*Gibberella baccata*) (isolé de *Clematis vitalba*), nous avons constaté une action inhibitrice nette du second organisme sur le premier, le mycélium du *Leptosphæria* étant lysé au centre de la culture et stoppé sur son pourtour en une auréole vert olivâtre. Au microscope, cette auréole révéla la présence d'anses mycéliennes bientôt

isolées du reste du mycélium par une cloison et acquérant une coloration brunâtre accentuée, pour revêtir enfin l'aspect de diverticules latéraux en forme de ventouse et d'apparence appressorioïde évidente; ces anomalies mycéliennes nous sont apparues localisées dans les parties de la culture où les mycéliums des deux champignons étaient en contact intime. A plusieurs reprises, des *appendices latéraux* et des *varices* avaient été déjà signalés dans des cultures associées de champignons, aux points de contact des deux mycéliums, tout récemment (1949) par A. Mezzetti dans le cas d'une culture mixte *Melanospora damnosa* + *Fusarium culmorum*.

Dans une culture de *Leptosphæria acuta* inhibée à distance (13 à 15^{mm}) par une culture de *Gibberella baccata*, nous avons reconnu des anomalies d'un autre ordre, aboutissant à la formation de condensations corpusculaires parfois simples, plus souvent doubles ou même complexes, exclusivement localisées dans la zone d'inhibition. Cette dernière observation nous paraît devoir être rapprochée des conclusions récentes (1946) de M. J. de Urries, selon lesquelles le mycélium de *Leptosphæria cavanillesii*, qui demeure stérile en culture pure, donne lieu à la formation de conceptacles ascogènes en culture inhibée par *Actinomyces* sp.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles recherches sur le québrachitol des Sapindacées et Hippocastanacées, le dulcitol des Célastracées et le saccharose de quelques autres familles*. Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans plusieurs Notes ([1]) j'ai signalé la présence de québrachitol chez quelques Sapindacées et Acéracées, et de dulcitol chez quelques Célastracées. Ces deux itols n'ont pas été rencontrés dans les familles voisines appartenant au groupe des Sapindales.

Le présent travail a pour but d'examiner d'autres espèces de Célastracées et Sapindacées, et de reprendre l'étude des Hippocastanacées (voisines de ces dernières) dans lesquelles je n'avais pas trouvé de québrachitol. En outre, ces recherches ont été étendues à quelques familles proches des Sapindacées et Célastracées, mais qu'Engler range parmi les Géraniales et Rhamnales.

J'ai utilisé la méthode déjà décrite ([1]) d'épuisement du matériel sec par l'acétone; les rameaux des *Æsculus* ont été traités par épuisement d'un extrait aqueux fermenté et déféqué incorporé à du sable. Les substances obtenues, québrachitol, dulcitol, saccharose, ont été identifiées par leur forme cristalline, quelques solubilités, et leur point de fusion (sans dépression après mélange avec un produit de référence). En outre, le saccharose a été vérifié par son hydrolyse diastasique et sa caramélisation, le québrachitol par sa

([1]) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1842; **227**, 1948, p. 85 et 225.

sublimation et dans la plupart des cas par son pouvoir rotatoire et le dosage de sa fonction méthoxylée.

Le québrachitol a été isolé des Sapindacées suivantes : *Cardiospermum halicacabum* L. (rameaux); *Alectryon excelsum* Gaert., *Harpullia pendula* Planch. [rameaux, feuilles, fin septembre (²)]. Le rendement, très faible chez le *Cardiospermum*, a atteint 2^g,2 brut pour 100^g de feuilles sèches d'*Alectryon*, 1^g,75 pour celles d'*Harpullia*. Une Rutacée, le *Toddalia aculeata* Pers. que Linné rangeait parmi les Sapindacées sous le nom de *Paullinia asiatica*, n'a pas fourni de québrachitol, ce qui confirme la place de cette espèce à essence et à berbérine parmi les Rutacées.

Le québrachitol n'avait pas encore été signalé chez les Hippocastanacées; je soupçonnais sa présence en raison de la parenté, rappelée plus haut, de cette famille avec les Sapindacées. Après plusieurs essais infructueux, notamment sur du matériel récolté vers la fin de l'été, j'ai pu l'extraire de quatre espèces : *Æsculus hippocastanum* L. (rameaux au début de mars, folioles fin avril); *Æ. Pavia* L. (rameaux, folioles, en avril); *Æ. flava* Ait., *Æ. californica* Nutt. (folioles en mai). Son obtention est plus difficile que chez les Sapindacées : cristallisation tardive en liqueur acétonique, teneur souvent faible (rendement maximum obtenu : 0^g,15 pour 100^g de folioles sèches d'*Æ. Pavia*). De plus, j'ai isolé l'allantoïne des rameaux d'*Æ. hippocastanum* et *Æ. flava* (identifiée par son point de fusion, son dérivé xanthylé et l'action du réactif de Nessler). Sa présence était déjà connue chez l'*Æ. hippocastanum* (Schulze et Bosshard, 1885).

Le dulcitol a été isolé de toutes les Célastracées examinées : *Euonymus alatus* Regel, *E. Bungeanus* Maxim., *E. Carrierei* Vauvel, *E. europæus* L., *Celastrus acuminatus* L., *C. gemmata* Loes., *C. paniculatus* Willd., *C. scandens* L. (feuilles); *C. buxifolius* L. (= *Gymnosporia buxifolia* Szysz.) (rameaux); *Catha edulis* Forsk., *Maytenus Boaria* Molina (rameaux, feuilles). Sa présence avait déjà été signalée dans plusieurs *Euonymus* et *Celastrus*, parmi lesquels *E. Bungeanus* (écorces) et deux variétés d'*E. europæus* (feuilles) (¹). Il a également été isolé du *Tripterygium Wilfordii* Hook. par Chou et Mei en 1936. Enfin, M. Dussy l'a retrouvé dans le *Gymnosporia senegalensis* Loes. en octobre 1947 (travail non publié). Ainsi, la répartition du dulcitol chez les Célastracées dépasse le cadre des genres *Euonymus* et *Celastrus* pour s'étendre, semble-t-il, à toute la famille.

Je n'ai obtenu ni québrachitol, ni dulcitol en examinant diverses plantes appartenant aux familles des Rutacées, Simarubacées, Méliacées (Géraniales), Rhamnacées, Vitacées (Rhamnales). A l'exception des feuilles de plusieurs

---

(²) Les *Cardiospermum, Alectryon, Harpullia, Gymnosporia, Catha, Maytenus* m'ont été envoyés en septembre 1948 par la Station de Botanique et de Phytopathologie du Cap d'Antibes.

Rhamnus et *Vitis*, toutes les espèces étudiées, énumérées ci-dessous, ont permis d'extraire du saccharose cristallisé (quelques Célastracées en ont également fourni, en plus du dulcitol) :

Rutacées : *Evodia Daniellii* Hemsl., *Citrus trifoliata* L. (écorces); *Zanthoxylum alatum* Roxb., *Choisya ternata* Kunth, *Ptelea trifoliata* L., *Phellodendron Lavallei* Dode, *Skimmia japonica* Thunb., *S. Reevesiana* Fort. (feuilles).

Simarubacées : *Ailanthus altissima* Swingle (écorces, feuilles).

Méliacées : *Cedrela sinensis* Juss. (écorces, feuilles).

Rhamnacées : *Paliurus spina-Christi* Mill., *Ceanothus cœruleus* Lag. (feuilles).

Célastracées : *Euonymus Bungeanus*, *E. radicans* Sieb. et Zucc., *E. yedoensis* Frœbel, *Celastrus gemmata*, *C. orbiculatus* Thunb., *C. rosthornianus* Loes. (feuilles).

Ainsi, la présence de québrachitol chez les Sapindacées, Hippocastanacées et Acéracées affirme la parenté de ces trois familles que la systématique a placées côte à côte. Dans l'état actuel de nos connaissances, elles forment un groupe distinct des autres familles dépourvues de québrachitol; peut-être constituent-elles une unité phylogénétique. De même, le dulcitol donne aux Célastracées une individualité qui les sépare des familles voisines.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Titrage du virus de la Mosaïque du Tabac* (Marmor Tabaci *Holmes*) *dans les organes aériens de Tabacs infectés*. Note (*) de MM. **Pierre Limasset**, **Pierre Cornuet** et **Yves Gendron**, présentée par M. Joseph Magrou.

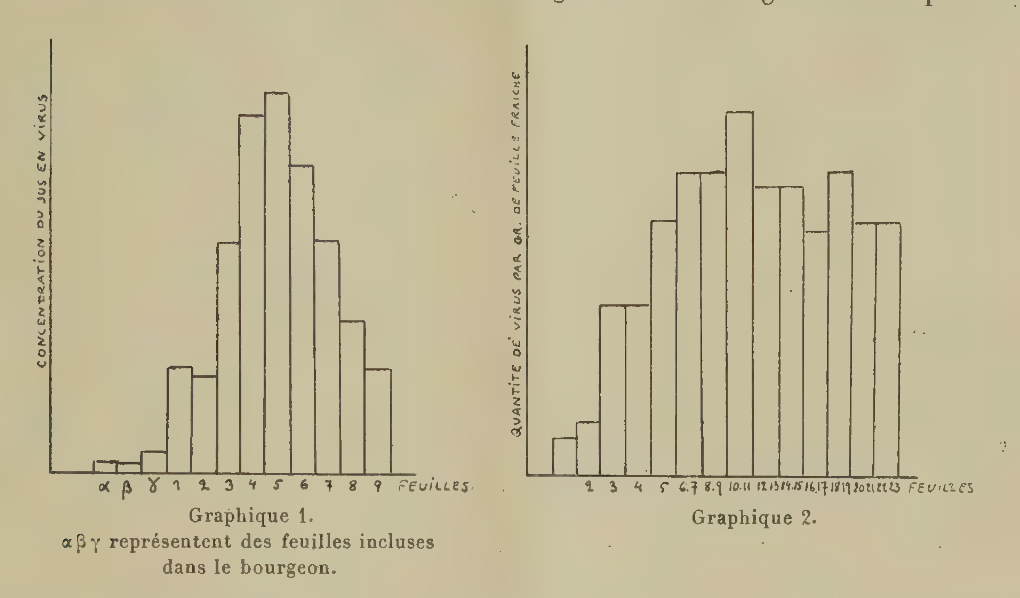
On sait depuis longtemps que la teneur en virus des feuilles de Tabacs infectés par le virus de la Mosaïque du Tabac est fonction de l'âge de ces dernières. On a souvent noté, en particulier, que les feuilles âgées étaient pauvres en virus.

Reprenant cette étude par les techniques courantes (broyage des tissus au mortier et titrage du virus dans les jus, soit par la méthode sérologique, soit par la méthode des lésions locales), nous sommes arrivés à des résultats concordant avec les données classiques. Les plus fortes concentrations en virus correspondaient aux jus extraits de feuilles encore jeunes, et en voie de croissance active, soit généralement la cinquième feuille en comptant, à partir du sommet, les feuilles déjà dégagées du bourgeon terminal. Les jus extraits des feuilles de base, chez des plantes âgées de deux mois, contenaient par contre environ quatre fois moins de virus que les précédents. Le graphique 1 illustre ces constatations.

Il était permis de se demander si les variations observées de la teneur en virus des jus ainsi extraits donnaient une image exacte de celles de la quantité

(*) Séance du 8 juin 1949.

de virus totale par unité de poids de chaque organe. Bawden et Pirie (1946) ont, en effet, montré que les jus extraits après broyage de feuilles ne contenaient qu'une partie du virus existant dans les tissus, de nouvelles fractions très importantes, supérieures au double de celles qui passent dans le jus, pouvant être libérées de la fibre restante en faisant subir à celle-ci une digestion en présence d'enzymes extraits du tube digestif de l'Escargot. Il nous paraissait donc indispensable d'extraire le virus d'une façon aussi complète que possible, de façon à être en mesure d'évaluer la quantité totale contenue dans chaque feuille. Ceci nous a conduits à éprouver la technique de Bawden et Pirie [1]. Nous avons constaté, à cette occasion, qu'en augmentant considérablement la finesse du broyage par l'usage d'un broyeur à hélice tournant à 12000 t/m, l'extraction du virus pouvait être poussée plus loin encore et presque doublée. Par ailleurs, la presque totalité du virus pouvait être extraite dans ces conditions par simple rinçage de la fibre et des divers culots de centrifugation avec de l'eau : le surplus libéré par les enzymes n'atteignait pas le quarantième de la quantité totale, alors qu'il représentait le tiers lorsque le broyage était effectué au mortier avec rinçage préalable de la fibre à l'eau pure. L'usage du broyeur à hélice nous mettait donc à même de titrer le virus total avec une précision satisfaisante sans introduire la complication nécessitée par l'usage des enzymes.



Graphique 1.
αβγ représentent des feuilles incluses dans le bourgeon.

Graphique 2.

Les résultats sont portés sur le graphique 2 qui indique, pour chaque feuille, la proportion de virus par unité de poids frais. Ils se distinguent nettement de ceux du graphique 1, en ce qui concerne la partie droite correspondant aux

(1) *Brit. Journ. Exp. Path.*, 27, 1946, p. 81-90.

feuilles âgées. Les quantités de virus extraites de ces dernières restent alors assez voisines de celles des feuilles les plus riches, bien que cependant légèrement inférieures. La partie gauche de la courbe conserve la même allure. La teneur en virus diminue rapidement lorsqu'on remonte de la septième feuille aux feuilles plus jeunes situées au voisinage du bourgeon terminal. Nous reviendrons, dans une Note ultérieure, sur cette importante question.

On est amené à se demander pourquoi les feuilles âgées, bien que riches en virus, fournissent un jus pauvre. Ceci s'explique en partie par la plus grande quantité de suc vacuolaire contenu dans ces organes par rapport au cytoplasme. Le virus étant localisé dans ce dernier il en résulte une dilution plus grande. Par ailleurs le squelette est un peu plus développé et retient, après broyage, plus de cytoplasme riche en virus. Les enzymes de l'Escargot, qui paraissent essentiellement constitués par des cellulases, agiraient surtout en complétant la dislocation des tissus, l'importance de leur action diminuant lorsque la finesse du broyage augmente. Il ne nous paraît donc pas indispensable de supposer l'existence d'une fraction de virus dite liée, libérée seulement grâce aux enzymes, par opposition à la fraction dite libre, directement libérée dans le jus. Nous n'oserions cependant prétendre que les faits relatés prouvent l'inexistence de toute liaison d'une fraction du virus, celle-ci pouvant être supposée rompue par une action mécanique brutale.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *La diffusion d'un antigène dans une colonne de gel contenant les anticorps précipitants homologues. Étude quantitative des trois principales variables.* Note de M. **Jacques Oudin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On laisse diffuser l'antigène (ovalbumine de Poule) dans une colonne de gel (tubes de 3^{mm} environ de diamètre intérieur) contenant pour moitié de son volume de l'immunsérum homologue de Lapin, pur ou dilué dans du sérum de Lapin neuf [1]. Afin d'éliminer autant que possible les variables autres que le temps et les concentrations initiales de l'antigène et des anticorps : 1° l'antigène est en solution salée (Cl Na) à 0,85 % ; 2° nous nous sommes assuré que l'influence non spécifique des deux sérums de Lapin sur la pénétration du précipité, dans un autre système précipitant, était la même; 3° les tubes sont placés et les mesures faites dans une chambre où la température est maintenue entre 22°,5 et 24°C. Les gels contiennent 0,2 % d'agar-agar sec.

La frontière inférieure de la zone de précipitation de l'ovalbumine est très précise. Nous avons mesuré à 0^{mm},05 près, après des temps variables de

---

[1] Voir *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 115 et *Ann. Inst. Pasteur*, 75, 1948, p. 30 et 109.

1 heure à 15 jours la distance (variable de 0,3 à 33^{mm}) de cette frontière à l'interface, dans 23 tubes, où g (double de la concentration de la couche supérieure, liquide, en millièmes de milligramme d'azote d'ovalbumine par centimètre cube) variait de 31,6 à 10000, et a (double de la concentration du milieu gélifié en anticorps, exprimée en millimètres cubes d'immunsérum pur par centimètre cube) variait de 31,6 à 1000, la raison de la progression géométrique de la concentration de chaque réactif dans les tubes d'une même série étant $\sqrt{10}$.

Les distances h de la frontière à l'interface se montrent proportionnelles à la racine carrée du temps t d'une manière satisfaisante bien que la concentration de l'antigène dans la couche supérieure liquide ne reste évidemment pas constante.

Nous avons calculé par la méthode des moindres carrés la valeur la plus probable de $p = h/\sqrt{t}$ pour chaque tube, à partir de 12 à 17 mesures (h en millimètres et t en minutes). La courbe des variations de p en fonction de $\log g$ est, pour chacune des quatre valeurs de a étudiées, très rapprochée d'une droite, ce qui confirme la loi trouvée par Stiles ([2]) avec des réactifs minéraux; soit g_0 la valeur (extrapolée) de g pour laquelle $p = 0$, on a donc sensiblement, pour chaque valeur de a,

$$(1) \qquad p = \gamma \log \frac{g}{g_0},$$

où γ est un coefficient > 0 qui, calculé par la méthode des moindres carrés à partir des valeurs les plus probables de p, varie de 0,092 à 0,075 quand $\log a$ varie de 3 à 1,5.

La courbe des variations de p en fonction de $\log a$ est, pour chacune des six valeurs de g étudiées, très rapprochée d'une droite; soit a_0 la valeur (extrapolée) de a pour laquelle $p = 0$; on a donc sensiblement pour chaque valeur de g,

$$(2) \qquad p = \alpha \log \frac{a}{a_0},$$

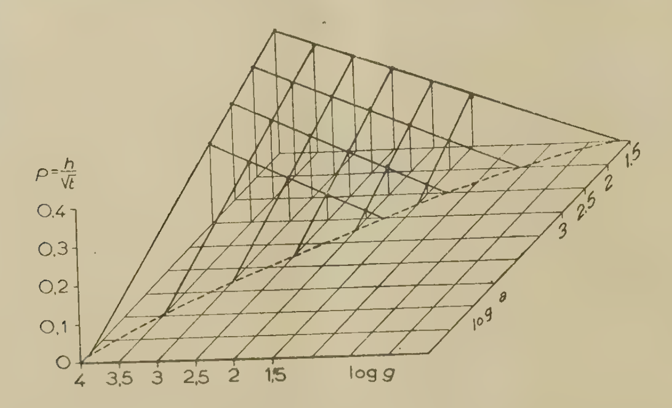
où α est un coefficient < 0 qui, calculé par la méthode des moindres carrés à partir des valeurs les plus probables de p, varie de $-0,072$ à $-0,100$ quand $\log g$ varie de 4 à 1,5. L'adaptation des résultats aux équations (1) et (2) n'est pas parfaite mais semble entachée d'une déviation systématique légère, les points expérimentaux paraissant se ranger le long d'une courbe très tendue, à légère convexité supérieure.

Puisque γ et a ne sont pas constants, la surface représentative des valeurs de p (*fig.* 1) n'est pas un plan, mais se rapproche d'un paraboloïde hyperbolique et son intersection avec le plan des $\log g \log a$ (courbe des valeurs de $\log a_0$ et

---

([2]) *Biochem. J.*, **14**, 1920, p. 58.

$\log g_0$) est théoriquement une branche d'hyperbole; la courbe expérimentale se rapproche cependant d'une droite dans la partie moyenne de l'expérience, où les valeurs des rapports g/a_0 et g_0/a sont un peu inférieures à celle que



donne la recherche de l'équivalence des deux réactifs dans la précipitation spécifique en milieu liquide (environ 56 millièmes de milligramme d'azote d'ovalbumine pour 1^{cm^3} d'immunsérum, au lieu de 75).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement de deux acides mycoliques isomères de* Mycobacterium tuberculosis, var. hominis ([1]). Note de MM. **Jean Asselineau** et **Edgar Lederer**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'acide mycolique est un acide aliphatique ramifié, de haut poids moléculaire, qui a été isolé pour la première fois du bacille tuberculeux humain par Anderson ([2]). La constitution de cet acide est encore mal connue, malgré sa relative abondance dans les lipides de ce bacille. Anderson ([3]) a proposé la formule brute suivante : $C_{86}H_{171}\left\{\begin{array}{l}-OCH_3\\-OH\\-COOH\end{array}\right.$ mettant toutefois en doute l'homogénéité des préparations étudiées.

A partir de cires purifiées de deux souches de *M. tuberculosis, var. hominis* : souche *Test* (Institut Pasteur) et souche *Æschbacher* (Professeur F. Roulet, Bâle), nous avons préparé, selon la technique d'Anderson, deux échantillons d'acide mycolique, que nous avons ensuite purifiés par chromatographie sur alumine.

L'acide mycolique est adsorbé sur l'alumine; une élution différentielle peut être effectuée avec de l'éther contenant des quantités croissantes d'acide

---

([1]) Deuxième communication sur les constituants du bacille tuberculeux; pour la première communication *voir* ([2]).

([2]) F. H. Stodola et R. J. Anderson, *J. Biol. Chem.*, **114**, 1936, p. 468.

([3]) F. H. Stodola, A. Lesuk et R. J. Anderson, *J. Biol. Chem.*, **126**, 1938, p. 505.

acétique. Nous avons ainsi obtenu deux fractions principales, différant par leur point de fusion :

Exemple : chromatographie de 1585^{mg} d'acide mycolique (provenant de bacilles Æschbacher) sur 32^{g} d'alumine (activité II).

a.	150$^{cm^3}$	benzène	14,5^{mg}
b.	150	éther (purifié, sans alcool)	4 (b + c)
c.	150	éther » »	
d.	150	éther, simplement distillé	8
e.	150	éther-acide acétique 0,1 %	322,5
f.	200	» » 0,1	571
g.	200	» » 0,1	268
h.	200	» » 0,3	194
i.	200	» » 0,5	74
k.	200	» » 1,0	63
		Total	1 523^{mg} (96,0 %)

Les fractions *e*, *f* et *g* présentent un point de fusion de 55-56°, la fraction *h* de 57-58°,5 et la fraction $i+k$ de 62-64° (4). En répétant la purification chromatographique des fractions $e+f+g$ d'une part, et de $i+k$ d'autre part, nous avons finalement obtenu deux substances chromatographiquement homogènes, fondant respectivement à 55-56° et 71-73°, après précipitation de la solution éthérée par le méthanol. Nous proposons de les appeler *acides* α- et β-*mycoliques*. L'acide β-mycolique ne constitue qu'environ 10 % du mélange initial.

	Acide α-mycolique.	Acide β-mycolique.
Point de fusion	55–56°	71–73°
Sel de potassium	Soluble dans l'éther	Presque insoluble dans l'éther
$[\alpha]_D$ ($CHCl_3$)	+1°,8 ± 0,5	+2,3° ± 0,5
Poids moléculaire (déterminé par titrage)	1 280; 1 290 ± 50	1 290, 1300 ± 50
Analyse	C 81,47 %, H 13,28 % —OCH_3 2,36 %	C 81,27 %, H 15,52 % —OCH_3 2,16 %
Calculé pour $C_{88}H_{176}O_4$	C 81,40 %, H 13,66 % —OCH_3 2,39 %	
Ester méthylique	F 43–46°	F 52–55°
Acétate de l'acide libre	F 40–42	F 44–48
Ester méthylique de l'acétate	F 33–35	F 42–44
Alcool mycolique [par réduction de —COOH en —CH_2OH (2)]	F 50–53	F 60–63
Acide anhydro-mycolique (2)	F 39–41 C 82,68 %, H 13,46 % 82,58 13,55	F 39–41 C 82,89 %, H 13,59 %
Calculé pour $C_{88}H_{174}O_3$	C 82,55 %, H 13,69 %	

(4) Communication au 8e Congrès de Chimie biologique, Paris, oct. 1948; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1949 (sous presse).

Le tableau précédent montre quelques propriétés de ces deux acides et de leurs dérivés. La déshydratation des deux acides par ébullition dans l'anhydride acétique ([5]) semble donner le même *acide anhydro-mycolique*, ce qui, joint aux données analytiques, laisse entendre qu'ils sont isomères.

Ces deux acides mycoliques sont acido-résistants et libèrent tous les deux de l'acide *n*-hexacosanoïque par pyrolyse ([4]).

En résumé, nous avons préparé par chromatographie sur alumine deux acides mycoliques probablement isomères, l'un, acide *α-mycolique*, F 55-56°; l'autre, acide β-mycolique, F 71-73°.

SULFONAMIDES STÉRÉOISOMÉRIQUES. — N_1*-phényl-éthyl-acétylsulfanilamides racémique, dextrogyre et lévogyre.* Note ([*]) de MM. **Bjarne Samdahl** et **Berit Berg**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il est bien connu qu'il y a très souvent une grande différence entre les formes droite et gauche des isomères optiques au point de vue de leur action physiologique. On sait aussi que certaines moisissures et certaines bactéries peuvent consommer, pour les besoins de leur subsistance, l'un des deux inverses optiques et laisser l'autre intact en tout cas en premier lieu.

Les substances des microbes, ici en jeu, sont très vraisemblablement les enzymes. Suivant les travaux de Woods, Fildes et autres, on admet que les sulfonamides interviennent dans un complexe enzymatique favorable au développement des germes. Il nous a donc paru intéressant de rechercher s'il y a également dans la série des sulfonamides des différences d'action physiologique des stéréoisomères ([1]). A cette fin nous avons préparé le N_1-phényléthylacétyl-

NH_2 / $SO_2NHCOCH_3$ (I).

NH_2 / SO_2NHCO (cycle) CH_3, CH_3 (II).

NH_2 / $SO_2NHCO.CH.C_2H_5$ (III).

([5]) Tous les points de fusion de cette Note, pris au bloc Berl, en capillaires scellés, sont corrigés.

([*]) Séance du 8 juin 1949.

([1]) Nous tenons à faire remarquer que sont déjà mentionnés dans un brevet [E. H. Stuart-U. S. 2117260 (1938)], le N_4-mandélylsulfanilamide et son dérivé acétylé, ainsi que leurs formes droites, gauches et racémiques. Cependant les points de fusion et les pouvoirs rotatoires ne sont pas décrits, pas plus qu'il n'est question de comparaison entre les activités physiologiques des formes stéréoisomériques. Ces corps ont, suivant ledit brevet, une action préventive et curative très efficace vis-à-vis de différentes infections.

sulfanilamide (III) tant pour comparer l'action antibactérienne de ses formes stéréoisomériques que pour éventuellement obtenir par cette voie des produits actifs vis-à-vis des bactéries résistant aux sulfonamides usuels.

Si nous avons choisi de préparer justement ce composé (III) c'est à cause de sa ressemblance avec le N_1-acétylsulfanilamide (*Albucid*) (I) et avec le N_1-3.4-diméthylbenzoylsulfanilamide (*Irgafen*) (II), tous deux bien connus et trés utilisés en thérapeutique; ils ont en outre le grand avantage de donner des sels alcalins neutres en solution aqueuse.

L'acide phényléthylacétique peut être préparé par action d'un halogénure d'éthyle sur le cyanure de benzyle sodé, suivie d'hydrolyse, ou par hydrolyse d'acide phényléthylbarbiturique. L'acide racémique a été dédoublé par cristallisations fractionnées des sels cinchonidiniques dans l'alcool à 50°. Le sel d'acide droit, le moins soluble, a été obtenu à l'état de pureté après huit recristallisations répétées, puis l'acide phényléthylacétique droit a été mis en liberté par acidification. Des eaux mères nous avons récupéré l'acide gauche pur.

Les acides N_1-phényléthylacétiques racémique, droit et gauche, ont été transformés en chlorures d'acide et condensés avec le N_4-acétylsulfamide en présence de pyridine suivant la méthode usuelle.

L'hydrolyse du composé racémique a été effectuée à l'aide de la soude, méthode inutilisable pour le composé droit qui se racémise rapidement et complètement par chauffage avec de la soude. L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique, dans des conditions déterminées, donne les sulfonamides dextrogyre et lévogyre à l'état pur.

La préparation d'autres types de sulfonamides stéréoisomériques est à l'étude ainsi que celle des dérivés amino-hydroxy- et alcoxy-phényléthyl- et méthylacétiques.

Les essais bactériologiques préliminaires ont été effectués par le Docteur H. O. Borgen, Maître de Conférences de bactériologie à notre Institut et par le Docteur Haadem à l'Institut bactériologique de l'Université d'Oslo (Kaptein Wilhelsmsen og frues Institut). *Technique de K. A. Jensen* : sur pneumocoques et Klebsiella : activité nulle. *En bouillon ascite glucosé* : sur streptocoque, action manifeste, surtout pour la forme gauche. *En bouillon phosphatique* : sur streptocoque, les trois dérivés phényléthylacétiques sont aussi actifs qu'Albucid et Irgafen; sur pneumocoque : moins actifs; sur staphylocoque, activité nulle. La suite des recherches biologiques est en cours.

N_1-*phényléthylacétylsulfanilamide racémique*. — Aig. incol. F 210-212° corr. Solubilités : très faible dans eau; faible dans éther; sol. dans 25-30 p. alc. bouillant, 200 p. alc. froid, 1/20 acétone. Sel Na sol. dans 3 p. eau. Diazote et copule avec : thymol (col. rouge), α et β-naphtol (violet), résorcine (rouge foncé). Par condensation avec l'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque en milieu trichloracétique, combinaison jaune qu'épuise le chloroforme. Hydrolysé par la soude et acidifié donne acide phényléthylacétique F 41-42°.

N_1-*phényléthylacétylsulfanilamide droit* $[\alpha]_D = +126^\circ$ (alc. 95°), $c = 0,5080$ et $[\alpha]_D^{19} = +120,5^\circ$ (acétone), $c = 0,300$. Aig. fines, incol. et inod. Contrairement au composé racémique, ce corps se décompose vers 190°. F 195-197° (inst.). Très peu sol. dans eau, sol. dans alcool et surtout acétone. N_1-*phényléthylacétylsulfanilamide gauche*. Aig. fines, incol. inod. F 195-198° (inst) $[\alpha]_D^{14} = -126^\circ,2$ (alc. 95°), $c = 0,495$ $[\alpha]_D^{14} = -120^\circ,8$ (acétone), $c = 2,400$.

Les réactions chimiques de tous ces dérivés sont naturellement identiques.

A $15^h 45^m$ l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à $17^h 35^m$.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 7 février 1949.)

Note présentée le 24 janvier 1949, de M. *Stefan Procopiu*, Une nouvelle théorie élémentaire des courbes d'aimantation :

Page 475, dans la formule (1), *au lieu de* $\frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{H_c^2}$, *lire* $\frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{H_c^3}$.